



Universidad
Carlos III de Madrid

TESIS DOCTORAL

Nuevos Conductores iónicos para pilas de combustible de óxido sólido: síntesis, caracterización y propiedades eléctricas de los sistemas $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ y $\text{M}_{2-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MgTiO}_{6-x/2}$ (M = La, Nd, Eu, Y, Gd, Yb, Lu)

Autora:

Blanca Maupoëy González

Director/es:

Flaviano García Alvarado

M^a Teresa Azcondo Sánchez

Tutor:

Alejandro Várez Álvarez

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, Abril del 2013

TESIS DOCTORAL

**NUEVOS CONDUCTORES IÓNICOS PARA
PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO
SÓLIDO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS
SISTEMAS $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ Y
 $\text{M}_{2-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MgTiO}_{6-x/2}$ (M = La, Nd, Eu, Y,
Gd, Yb, Lu)**

Autora: Blanca Maupoëy González

Director/es: Flaviano García Alvarado
M^a Teresa Azcondo Sánchez

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: (Nombre y apellidos)

Vocal: (Nombre y apellidos)

Secretario: (Nombre y apellidos)

Calificación:

Leganés, de Abril de 2013

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el grupo de Química del Estado Sólido y de los Materiales del Departamento de Química en la Universidad CEU San Pablo de Madrid, en el marco de los siguientes proyectos de investigación.

- Proyecto Coordinado: **“NUEVOS MATERIALES EN FORMA MICRO- Y NANOCRISTALINA PARA ELECTRODOS Y ELECTROLITOS DE BATERÍAS DE LITIO Y PILAS DE COMBUSTIBLE”**. Entidad Financiadora: MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN (MAT 2010-19837-C06).
- Subproyecto: **“NUEVOS MATERIALES EN FORMA MICRO- Y NANOCRISTALINA PARA ELECTRODOS Y ELECTROLITOS DE BATERÍAS DE LITIO Y PILAS DE COMBUSTIBLE”**. Entidad Financiadora: MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN (MAT 2010-19837-C06-01).
- Proyecto: **“MATERIALES PARA LA ENERGÍA Y RELACIONADOS”**. Entidad Financiadora: COMUNIDAD DE MADRID (P2009/PPQ-1629).

Así mismo, parte de los resultados presentados en esta Tesis se han obtenido en la Division for Energy Conversion and Storage de la Universidad Técnica de Dinamarca en colaboración con el Prof. Dr. Nikolaos Bonanos, mediante una estancia realizada de 93 días de duración, financiada gracias a las ayudas para Estancias Breves del Ministerio de Economía y Competitividad.

La autora agradece a las entidades financiadoras de los proyectos citados el haber hecho posible la realización de la memoria que se presenta, así como al Ministerio de Economía y Competitividad y a la Comisión Europea (a través de los fondos FEDER) por la beca de formación de personal investigador (FPI) de la que se ha beneficiado a lo largo del desarrollo de esta Tesis.

AGRADECIMIENTOS.

Estos últimos cuatro años han supuesto un largo viaje lleno de descubrimientos, aprendizaje y superación personal. Me gustaría agradecer a todas aquellas personas que con su apoyo y esfuerzo han hecho posible esta memoria.

El trabajo aquí presentado se ha llevado a cabo bajo la dirección del Dr. Flaviano García y la Dra. M^a Teresa Azcondo de la Universidad CEU San Pablo de Madrid. Quisiera agradecerles su apoyo, confianza y la gran oportunidad que me han brindado haciéndome partícipe del trabajo realizado dentro de un Grupo de Investigación como el suyo.

Deseo agradecer también, al Profesor Nikolaos Bonanos de la Division for Energy Conversion and Storage de la Technical University of Denmark en Risø por haberme acogido en su grupo durante 12 semanas y haberme enseñado tanto sobre caracterización eléctrica de materiales. Gracias por la ayuda y la hospitalidad recibida.

No me quiero olvidar del Dr. Alejandro Várez de la Universidad Carlos III de Madrid, a quien agradezco el haber aceptado la tutela de esta tesis y facilitarme toda la información necesaria para llevarla a cabo.

Volviendo hasta la que ha sido mi casa durante estos últimos años, quisiera dar las gracias a todos los profesores y miembros del Departamento de Química de la Universidad CEU San Pablo, especialmente al Dr. Alois Kuhn, a la Dr. Mercedes Yuste y al Dr. Ulises Amador por atender amablemente y con gran disposición todas mis dudas y cuestiones.

Quiero agradecer también al Dr. Julio Romero de la Universidad Complutense de Madrid por las medidas de magnetización realizadas. Así mismo, doy gracias al personal de la Unidad de Difracción de Rayos-X y al Centro de Microscopía Electrónica por su colaboración.

A título personal, deseo agradecer a mis compañeros del laboratorio el aguante que han tenido conmigo y su apoyo incondicional durante este tiempo. Especialmente, quiero dar las gracias a la Dra. María del Mar López (marimar) por hacer que todos los días fueran una aventura, al Dr. Juan Carlos Pérez (el malquerido) por responder todos

mis “por qués”, a Alejandro (el abogao) por ser un gran compañero de trabajo y de salidas y a la Dra. Elena Gonzalo (Helen) por todas las cosas aprendidas.

Gracias también a la gente del CEMBIO, quienes han compartido mi tiempo, mis penas y alegrías. Especialmente, quiero agradecer a Teresa su amistad, confianza y compañía durante mi estancia en Dinamarca.

Gracias a tod@s por los buenos momentos, por vuestra ayuda y vuestra dedicación.

No me olvido de mis amigos y compañeros de la Universidad Autónoma con los que empecé esta aventura. Gracias a Cristina (por su calma y su paz), Edu (siempre 333), Dani, Karla, los Gallegos, Sara, Bruno, David, Miguel y Andrés. Gracias por estar ahí y aceptar a esta rubia química en vuestro mundo de físicos. El máster “de la risa” no hubiera sido lo mismo sin vosotros.

Al que ha sido el mejor compañero de piso, amigo y confidente, gracias Christian (mi pequeño chamo), gracias por escucharme, aguantarme y aconsejarme cuando la locura llamaba a mi puerta.

Mila esker nire lagun minei, beti hor egoteagatik, ni entzuteko prest. Eskerrik asko Sara eta Irune-ri barre eginarazteagatik eta nire bizitza partekatzeagatik. Ez aldatu inoiz (chatungas beti!). Eskerrik asko Esti (nire cloclota maitea) txikitatik nire zutabea izateagatik. Benetan faltan botatzen ditut hizketaldi luze haiek.

Azkenik, baina ez garrantzi gutxienekoa, nire gurasoei eskerrak eman nahi dizkiet. Mila esker eman dizkidazuen gauza guztiengatik, zure dedikazio eta sakrifizioagatik. Zuek irakatsi zenidaten ametsak esfortzuz eta gogor lan eginez lortzen zirela. Tesis hau zuentzako da. Eskerrik asko nire ahizpari, mundua beste ikuspuntutik ikustarazteagatik. Eskerrak nire anaiari, bere moduz, ni zaintzeagatik.

Hor daudenei eta joan zirenei, beti gogoan zaituztet. Sekula ezin izango dizuet eskertu niregatik egin zenutena eta egunero egiten duzuen. Mila esker!!

Por más que el camino se torciera y se llenara de dudas, siempre has estado ahí, a mi lado, apoyándome, escuchándome y animándome a seguir adelante, a luchar por lo que uno quiere. Gracias Iñaki por arrancarme siempre una sonrisa cuando más lo necesito, por hacerme feliz, ser comprensivo y hacer ese camino más llevadero.

Nire gurasoei.

ÍNDICE	Página
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.1.1. Componentes de las Pilas de Óxido Sólido (SOFC)	5
1.1.1.1. Cátodo	6
1.1.1.2. Ánodo	7
1.1.1.3. Electrolito	8
1.1.1.3.1. Electrolitos basados en ZrO_2	8
1.1.1.3.2. Electrolitos basados en CeO_2	9
1.1.1.3.3. Electrolitos basados en $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	10
1.1.1.3.4. Electrolitos basados en Brownmilleritas	10
1.1.1.3.5. Electrolitos tipo Apatitos	10
1.1.1.3.6. Electrolitos tipo Cuspidinas	11
1.1.1.3.7. Electrolitos con estructura tipo Perovskita	11
1.1.2. Aplicaciones comerciales de Pilas de Combustible	12
1.1.3. Materiales estudiados: perovskitas dobles ordenadas	15
Sistema Sr_2MNbO_6 ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Yb}$ y Lu)	18
Sistema M_2MgTiO_6 ($\text{M} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$ y Lu)	19
1.2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	21
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	 31
2.1. SÍNTESIS DE MATERIALES	33
2.1.1 Método Cerámico	33
Síntesis del sistema Sr_2MNbO_6 y sus derivados sustituidos	33
Síntesis del sistema M_2MgTiO_6 y sus derivados sustituidos	35
2.1.2. Método de Citrato o Pechini modificado	36

Síntesis del sistema Sr_2MNbO_6 y sus derivados sustituidos	37
Síntesis del sistema M_2MgTiO_6 y sus derivados sustituidos	38
2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	39
2.2.1. Difracción de Rayos X	39
2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	42
2.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	44
2.4. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA	45
2.4.1. Reducción de materiales	47
2.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	47
2.5.1. Espectroscopia de Impedancia Compleja (EI)	48
2.5.2. Medidas de conductividad a presión variable de oxígeno	53
2.5.3. Técnica de polarización de electrodos (Ion Blocking)	58
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
3. SISTEMA Sr_2MNbO_6 ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}$, Y^{3+}, Yb^{3+} y Lu^{3+}) Y SUS DERIVADOS SUSTITUIDOS	65
3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	67
3.1.1. Difracción de Rayos X	67
3.1.1.1. Caracterización estructural de la serie $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	67
3.1.1.2. Caracterización estructural de la serie $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	71
3.1.1.3. Caracterización estructural de la serie $\text{Sr}_2\text{NdNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	75
3.1.1.4. Caracterización estructural de la serie $\text{Sr}_2\text{YNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	77
3.1.1.5. Caracterización estructural de la serie $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	79
3.1.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	83
3.2. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	86
3.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	91

3.3.1. Espectroscopia de Impedancia Compleja (EI)	92
3.3.2. Variación de la conductividad con la presión parcial de oxígeno	102
3.3.3. Técnica de polarización de electrodos	110
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
 4. SISTEMA M_2MgTiO_6 ($M = La^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$ y Lu^{3+}) Y SUS DERIVADOS	119
SUSTITUIDOS	
4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	121
4.1.1. Difracción de Rayos X	121
4.1.1.1. Caracterización estructural de la serie $La_{2-x}Sr_xMgTiO_{6-\delta}$	121
4.1.1.2. Caracterización estructural de la serie $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$	124
4.1.1.3. Caracterización estructural de la serie $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$	130
4.1.1.4. Caracterización estructural de la serie $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$	133
4.1.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	136
4.2. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	141
4.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	144
4.3.1. Espectroscopia de Impedancia Compleja (EI)	144
4.3.2. Conductividad a presión variable de oxígeno	152
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
 RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	163
 ANEXO	173

Capítulo 1. Introducción y Objetivos.

1.1. INTRODUCCIÓN.

La situación actual de la sociedad en la que las reservas de combustibles fósiles son cada vez menores y los efectos climatológicos, ecológicos y sociológicos del calentamiento global se han convertido en un problema para los gobiernos de las grandes naciones, ha impulsado el desarrollo de nuevos y mejores dispositivos de producción y almacenaje de energía menos contaminantes [1, 2].

El problema de la demanda de energía es la conversión química a energía eléctrica de los recursos fósiles y derivados, tales como hidrógeno y alcoholes. La conversión tradicional de energía se realiza mediante turbinas de gas, de vapor o motor que mueve un generador, donde el ciclo de Carnot pone límite a la eficiencia del dispositivo. Las pilas de combustible constituyen una alternativa más eficiente de producir electricidad de manera más limpia y con pérdidas menores [3, 4].

La invención de la primera celda de combustible se atribuye a Sir William Grove (1839) [5] que demostró la posibilidad de producir energía eléctrica a partir de la reacción de formación de agua. De una forma más general una pila de combustible es un dispositivo que produce electricidad mediante la conversión directa de energía química a partir de la oxidación de un combustible y la reducción simultánea de un oxidante, ambos en estado gaseoso. Cada pila consta de dos electrodos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito. Los interconectores son los componentes que facilitan las conexiones entre el cátodo de una celda y el ánodo de la siguiente en los casos en los que se deben combinar varias celdas. El hidrógeno es el combustible empleado debido a su alta reactividad electroquímica y a que puede obtenerse con relativa facilidad a partir de hidrocarburos, alcoholes y de la electrólisis del agua. La principal ventaja de las pilas de combustible es que convierten la energía química en eléctrica en un solo paso [6].

Hoy en día existen cinco tipos diferentes de pilas de combustible en función del electrolito empleado y de la temperatura de operación: alcalinas (AFC), de membrana polimérica (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC) (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Principales características de los diferentes tipos de pilas de combustible.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	KOH	Polímero	H ₃ PO ₄	Carbonato	Óxido sólido
Portador de carga	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Combustible	H ₂	H ₂ /CO/CH ₃ OH	H ₂ /CO	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂ / CH ₄
T^a operación (°C)	65-220	60-130	150-220	650	700-1000
Eficiencia	45-60%	40-60%	35-40%	45-60%	45-70%
Aplicaciones	Espacio Militar	Transporte GEP, GCE*	Transporte GEE, GCE*	GEE, GCE*	GEE, GCE*

*GEP: *generación eléctrica portátil*; GCE: *generación combinada eléctrica y calor*; GEE: *generación eléctrica estacionaria*.

Las PAFC fueron las primeras en ser comercializadas, seguidas por las MCFC y las AFC. Las pilas de combustible de baja temperatura (AFC, PEMFC, PAFC) presentan la principal aplicación en la propulsión de vehículos donde se requieren tiempos de calentamiento cortos; mientras que las de alta temperatura (MCFC y SOFC) son adecuadas para el suministro de energía continua y producción de calor. Estas últimas tienen mayor eficiencia y son más tolerantes a la elección del combustible. Los desarrollos alcanzados en AFC pueden suministrar entre 10-100 kW, en PEMFC en torno a los 250 kW, en las PAFC unos 11 MW, en las MCFC en torno a 2 MW y en las SOFC entre 5-200 kW [7, 8].

Actualmente existen otros tipos de pilas de combustible entre las que se pueden nombrar:

- Pilas de combustible de uso directo de metanol (DMFC) o etanol (DEFC).
- Pilas de combustible Regenerativas (RFC).
- Pilas de combustible de uso directo de ácido fórmico (DFFC).
- Pilas de combustible de borohidruro (BHFC).
- Pilas de combustible biológicas (MFC).
- Pilas de zinc.
- Pilas redox.

- Energía azul.

Sin embargo en esta Memoria, dado el tipo de investigaciones realizadas, nos centraremos en la descripción de algunos componentes de pilas de combustible de óxido sólido.

1.1.1. COMPONENTES DE LAS PILAS DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).

Las pilas SOFCs se basan en la capacidad de ciertos óxidos en permitir el transporte de iones óxido e incluso protones a temperaturas moderadamente altas (973-1273K). Son las más resistentes a impurezas de sulfuro y la posible aparición de CO en ellas, puede ser, además, utilizado como combustible [8-10]. No obstante, las altas temperaturas de operación afectan negativamente a la durabilidad de los dispositivos.

Para su funcionamiento, como en cualquier pila, son necesarios un cátodo, un ánodo y un electrolito. El cátodo es alimentado con aire u oxígeno mientras que el ánodo es alimentado con el gas combustible (Figura 1.1). En el cátodo las moléculas de oxígeno se reducen a iones óxido ($O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$). Los iones óxido son conducidos a través del electrolito hacia el ánodo, donde se oxida el gas combustible formando dióxido de carbono y/o agua según el combustible utilizado (por ejemplo $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$), mientras que los electrones libres resultantes de la oxidación son transportados a través del circuito externo hacia el cátodo. Bajo condiciones de operación, una celda simple produce un potencial de 1V, aunque en la práctica se conectan en serie mediante materiales interconectores para conseguir un mayor potencial.

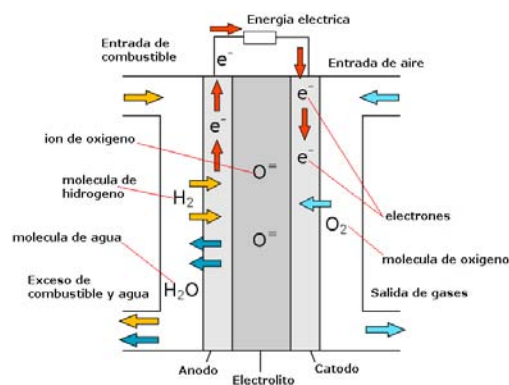


Fig. 1.1. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido.

Para el correcto funcionamiento y durabilidad de una celda, cada componente debe cumplir una serie de requisitos en cuanto a estabilidad y compatibilidad con el resto de componentes de la pila.

1.1.1.1. CÁTODO

Su función principal es la reducción electroquímica del oxígeno para generar iones óxido. Para que el cátodo sea efectivo son necesarias una elevada conductividad electrónica e iónica ($> 100 \text{ Scm}^{-1}$) para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 y permitir el flujo de iones O^{2-} hacia la interfaz cátodo electrolito [11, 12]; coeficientes de expansión térmica compatibles con el resto de componentes de la pila; compatibilidad química con el electrolito y los interconectores; alto grado de porosidad para permitir la llegada de oxígeno; elevada estabilidad térmica; elevada actividad catalítica para la reacción de reducción de los oxígenos y bajo coste [13]. Por otra parte, es preferible que sea un conductor mixto, que pueda conducir tanto electrones como iones óxido, de manera que se consiga extender la llamada frontera triple (Triple Phase Bondary, TPB) más allá de la interfase electrodo-electrolito (Fig.1.2). Esto se traduciría en una mayor superficie activa para la oxidación del combustible, y por tanto, mayor eficiencia de los dispositivos SOFCs.

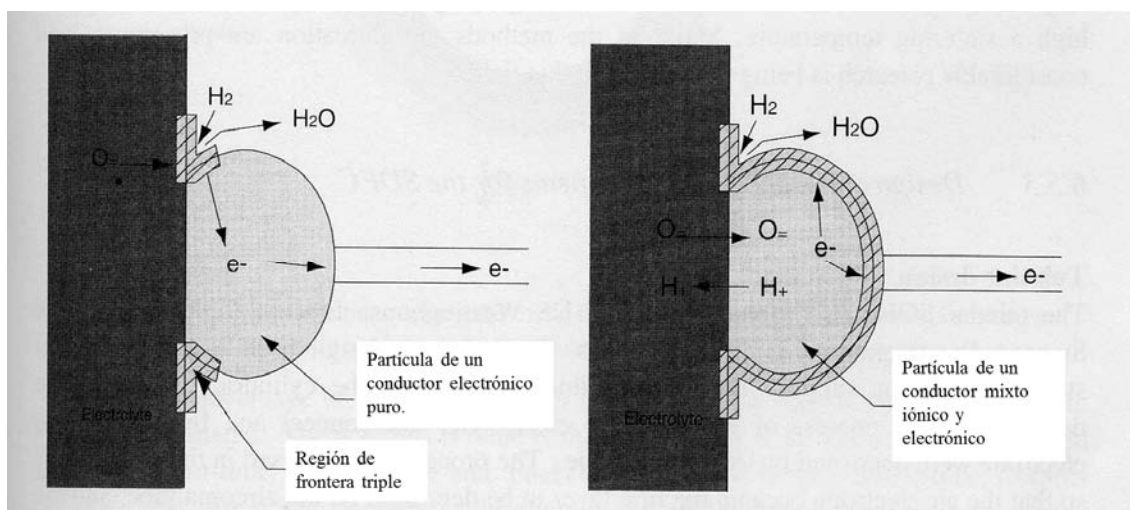


Fig. 1.2. Esquema de un cermet conductor electrónico (izquierda) y conductor mixto (derecha).

Los materiales con estructura perovskita son los más usados como cátodos en SOFCs. Entre los materiales más prometedores para la fabricación de este tipo de electrodos, se encuentran algunos conductores mixtos *tipo-p*, como las manganitas de

lantano dopadas con estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM) que presentan elevada conductividad (200 Scm^{-1} a 1273 K) y facilitan la llegada de los electrones a los sitios de reacción donde se reduce el oxígeno, además de permitir el flujo de iones hacia la interfase cátodo-electrolito. Sin embargo, inconvenientes como las elevadas resistencias de polarización a bajas temperaturas junto con las incompatibilidades registradas con el electrolito de YSZ, han impulsado la búsqueda de nuevas composiciones basadas en perovskitas dopadas de LaFeO_3 , LaCoO_3 y LaNiO_3 entre las que se puede destacar la cobalto-ferrita $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ [14–21] por sus buenas propiedades para el empleo en dispositivos con una conductividad de 643 Scm^{-1} a 1073 K .

1.1.1.2. ÁNODO

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible. Para ello, debe presentar conductividades elevadas (conductores mixtos); coeficientes de expansión térmica compatibles con el resto de componentes de la pila; alto grado de porosidad para permitir el transporte gaseoso del combustible; elevada estabilidad térmica en medio reductor y cierta actividad catalítica hacia la oxidación electroquímica del combustible [22, 23].

El material para ánodo comúnmente utilizado es el composite de óxido de níquel y óxido de zirconio dopado con óxido de ytrio (YSZ) [24]. El problema que surge en el uso de estos compuestos es la formación de depósitos de carbono que dañan el ánodo cuando se usan hidrocarburos como combustibles. Para evitar estos problemas se ha investigado el uso de otros materiales tales como el CeO_2 y sus derivados que presentan una alta tolerancia a los sulfuros, mayor estabilidad microestructural y actividad catalítica. En la actualidad los estudios se centran en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presentan una buena conductividad electrónica y una alta actividad electrocatalítica.

Entre ellos se encuentran las cromitas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$) [23], titanatos ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$) [25], LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$) [26], derivados de cobalto-ferritas y el $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ [27, 28] que presentan alta conductividad mixta, estabilidad, resistencia al azufre y rendimientos apreciables.

1.1.1.3. ELECTROLITO

Permite la difusión de iones óxido desde el cátodo hacia el ánodo, donde participa en la oxidación electroquímica del combustible. Los requisitos necesarios para la efectividad del electrolito son: elevada conductividad iónica ($>0.01 \text{ Scm}^{-1}$); compatibilidad química con los componentes de electrodo a las temperaturas de trabajo; elevada estabilidad térmica tanto en atmósferas reductoras como en oxidantes y mínima porosidad para evitar que los gases que intervienen entren en contacto mutuamente [29].

Los electrolitos sólidos de ión óxido han sido los más estudiados hasta el momento debido a sus amplias aplicaciones en diversos sistemas electroquímicos de alta temperatura, como sensores de oxígeno, membranas semipermeables para la separación de gases, y componentes de pilas SOFCs [30, 31]. Los materiales con estructura tipo fluorita, especialmente los derivados dopados de ZrO_2 , han sido los más utilizados como electrolitos debido a su gran estabilidad tanto química como física en condiciones reductoras y oxidantes [32, 33]. El ZrO_2 dopado con Y_2O_3 (YSZ) descubierto por Nernst [34] posee gran movilidad para los iones óxido a altas temperaturas. Sin embargo, muchos investigadores han intentado reducir esta temperatura de trabajo con alta conductividad iónica en el intervalo 773-973K. Los materiales de CeO_2 dopado han sido estudiados como alternativa a YSZ, ya que poseen conductividades iónicas superiores en ese intervalo de temperatura [35]. Se han encontrado, además, nuevas soluciones sólidas basadas en óxidos de bismuto (BIMEVOX), pirocloros ($\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ [36], $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$), brownmilleritas ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$), apatitos ($\text{Ln}_{9.33+x}(\text{MO})_4\text{O}_{2+3x/2}$), cuspiditas ($\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$, $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$), electrolitos basados en estructura LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) y perovskitas basadas en LaGaO_3 .

1.1.1.3.1. Electrolitos basados en ZrO_2 .

La zircona presenta tres polimorfos según la temperatura: uno con estructura monoclinica (a temperatura ambiente), otro con estructura tetragonal (a 1443 K) y un tercero con estructura cúbica (a 2643 K). La máxima conductividad iónica de los sistemas basados en ZrO_2 se observa cuando la concentración de dopante de tipo aceptor está cerca del mínimo necesario para estabilizar completamente la fase cúbica de tipo fluorita [32]. Así, los mayores valores de conductividad se encuentran para las composiciones $\text{Zr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (0.1 Scm^{-1}) y $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (0.03 Scm^{-1}) a 1073 K.

Generalmente, el óxido de circonio dopado con 8% en Y_2O_3 ($\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{0.92}$) muestra una conductividad eléctrica inferior a 10^{-4} Scm^{-1} y una conductividad iónica superior a $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ a 1273 K [37].

La YSZ es un óxido electrónicamente aislante tanto en atmósferas reductoras como en oxidantes. La sustitución aliovalente forma vacantes de oxígeno que promueven la difusión de iones óxido a través del electrolito, dando lugar a una alta conductividad iónica. Por esto, se ha estudiado y usado, durante décadas como una buena opción para la fabricación de sensores de oxígeno debido, no solo a su alta conductividad iónica y baja conductividad electrónica, sino también a sus buenas propiedades mecánicas, estabilidad en experimentos a largo plazo y estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes [38, 39]. Por otra parte, la zircona es químicamente inerte, además de a los reactivos gaseosos de una SOFC, a muchos materiales de electrodo. La alta temperatura de operación presenta, sin embargo, una serie de inconvenientes, entre ellos: inestabilidad mecánica, envejecimiento prematuro de los materiales y reacciones indeseables entre los distintos componentes de la pila [40]. Se han buscado pues, otros electrolitos que operen a temperaturas más bajas.

1.1.1.3.2. Electrolitos basados en CeO_2 .

Los electrolitos basados en óxido de cerio tienen conductividades más altas que la mayoría de los electrolitos basados en zircona, con la excepción de zircona dopada con óxido de escandio. Fueron Mogensen y Steele [41, 42] quienes presentaron los primeros estudios de la conductividad eléctrica y mecanismo de conducción en electrolitos basados en ceria.

La ceria tiene estructura cúbica fluorita sin necesidad de dopar como era el caso de ZrO_2 [43]. La sustitución de Ce^{4+} con iones de tierras raras trivalentes introduce vacantes de oxígeno móviles. Los radios iónicos del Sm^{3+} y Gd^{3+} los convierten en los mejores sustituyentes del ion Ce^{4+} y así, por ejemplo, en el caso de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ se encuentra una conductividad iónica de 0.01 Scm^{-1} a 773 K [44].

El principal problema de usar la ceria dopada como electrolito para SOFCs radica en la reducción parcial del Ce^{4+} a Ce^{3+} bajo condiciones reductoras del ánodo, causando un

aumento importante de la conductividad electrónica *tipo-n* y una expansión en la red que produce problemas mecánicos.

1.1.1.3.3. Electrolitos basados en $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Los óxidos de bismuto, Bi_2O_3 , presentan varios polimorfos pero solo dos de ellos son estables en las condiciones de temperatura de operación de las SOFCs: el polimorfo- α (a 1003 K) y el polimorfo- δ (a 1098 K). Este último tiene la conductividad más alta de todos los conductores de ion óxido conocidos (1 Scm^{-1}) y se estabiliza a temperatura ambiente con la introducción de dopantes de tierras raras. A pesar de la alta conductividad iónica, el problema que presentan los óxidos de bismuto, es que reaccionan con la mayoría de los electrodos en condiciones reductoras.

Los electrolitos basados en BIMEVOX ($\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) poseen mayor estabilidad que los anteriores cuando se dopan con metales de transición [45]. El problema de estos electrolitos es que se reducen fácilmente a bajas presiones parciales de oxígeno, descomponiéndose en bismuto metálico [46].

1.1.1.3.4. Electrolitos basados en brownmilleritas.

Fue la fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ la primera en estudiarse [47]. Su conductividad aumenta de 10^{-3} Scm^{-1} (1073 K) a 0.1 Scm^{-1} al aumentar la temperatura debido a una transición de fase orden-desorden. La sustitución de In^{3+} por metales de transición estabiliza la estructura aumentando el transporte iónico y proporcionando una conductividad mayor que los electrolitos basados en zirconia.

Las brownmilleritas son bastante reactivas con el CO_2 del aire y se reducen con facilidad, lo que las hace difícilmente aplicables como electrolitos.

1.1.1.3.5. Electrolitos tipo apatitos.

La estructura tipo de los materiales apatito es $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$. Su conducción iónica parece ser debida más por intersticios que por vacantes de oxígeno [48, 49] con un valor aproximado de entre $8.4 \cdot 10^{-5}$ y $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 773 K para $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ [50-52] debido a su baja sinterabilidad.

1.1.1.3.6. Electrolitos tipo cuspidinas.

Las series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ fueron las primeras cuspidinas estudiadas [53, 54]. Aunque sus conductividades no son elevadas ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$), presentan gran estabilidad en condiciones reductoras.

1.1.1.3.7. Electrolitos con estructura tipo perovskita.

La perovskita, cuyo aristotipo es el titanato de estroncio, SrTiO_3 , presenta simetría cúbica y estequiometría ABO_3 , donde A puede ser un catión di- o trivalente y B puede ser un catión tetra- o trivalente dependiendo del estado de oxidación de A. No obstante, existen numerosos compuestos que pueden ser descritos a partir de distorsiones de esta simetría cúbica.

Entre su gran variedad de aplicaciones encontramos: conductores iónicos/electrónicos, ferroeléctricos, ferromagnéticos, piezoeléctricos, superconductores, etc. Gracias a su gran estabilidad, las perovskitas admiten una mayor cantidad de dopantes diferentes sin grandes efectos sobre su estructura. La sustitución aliovalente de cationes A y B puede producir la formación de vacantes aniónicas, lo que aumentaría en caso de ser móviles, el número de portadores (iones óxido) y en algún caso, su movilidad, pudiendo ser considerados así, buenos candidatos para electrolitos de pilas SOFCs.

Las primeras perovskitas descubiertas como materiales de conducción de iones óxido fueron las basadas en el aluminato de lantano dopado con calcio ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$) [55]. Posteriormente, Goodenough encontró en el galato de lantano (LaGaO_3) dopado con diferentes cationes, mejores resultados [56]. Al igual que el ZrO_2 el compuesto presenta una transición de fase, en este caso de ortorrómbica a trigonal/romboédrica a 423 K que puede estabilizarse con la introducción de diversos cationes. La sustitución simultánea por Sr^{2+} y Mg^{2+} en las posiciones A y B respectivamente, aumenta considerablemente la concentración de vacantes de oxígeno. Y así, la conductividad alcanzada para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) es de 0.1 Scm^{-1} a 1023 K [57].

El problema en este tipo de materiales basados en LaGaO_3 es la posible reducción y volatilización del óxido de galio y la formación de fases no deseadas, así como una importante reactividad con electrodos tipo perovskita o ánodos metálicos como el Ni.

En atmósfera húmeda muchas perovskitas presentan, además, conductividad protónica. Es el caso de los compuestos derivados de BaCeO_3 , SrZrO_3 y LaScO_3 [58-60].

La búsqueda de nuevos materiales conductores iónicos de oxígeno con estructura tipo perovskita en esta Memoria se ha centrado en el estudio de perovskitas dobles $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ de tierras raras, explicadas en detalle en el apartado 1.1.3.

1.1.2. APLICACIONES COMERCIALES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE.

Las pilas de combustible de óxido sólido presentan diversas aplicaciones, desde dispositivos portátiles hasta plantas de generación de energía. El uso de una flota de vehículos en un recinto o una fábrica, se ha convertido en un atractivo para los mercados. Esto ha sido probado especialmente para carretillas elevadoras de hidrógeno en almacenes. Teniendo en cuenta el mercado mundial del 2009, se vendieron alrededor de 24000 unidades de pilas de combustible, principalmente para el uso en telecomunicaciones y otras aplicaciones estacionarias. Uno de los mercados emergentes se centra en las carretillas elevadoras para uso en el negocio de almacenamiento y distribución. En la actualidad dominan la batería y las carretillas elevadoras con motores de combustión interna de hidrocarburos, pero el hidrógeno tiene ventajas de mayor alcance: una carga más rápida, menor tiempo de inactividad y menos problemas de reciclado. En Estados Unidos, alrededor de 1000 carretillas elevadoras de pilas de combustible están funcionando actualmente, debido a que son significativamente más eficientes que los vehículos de batería. El Departamento de Energía y el Departamento de Defensa de Estados Unidos, han estado promoviendo esta tecnología con cinco nuevos proyectos para desplegar 300 carretillas elevadoras en grandes empresas, como FedEx, Genco, y Sysco. En Europa, Linde ha estado siguiendo un camino similar, utilizando células Hydrogenics de combustible para reemplazar las baterías, con 1,6 kg de hidrógeno almacenados en botellas a 350 bares. Lo que más adelante ha encaminado el desarrollo de vehículos eléctricos.

En 2007 se produjo un gran aumento en las unidades de pilas de combustible de potencia auxiliar (APU) para vehículos en Estados Unidos y Europa. Se trataba principalmente de pilas de combustible con electrolitos de membrana polimérica (PEM)

construidas en Alemania. Fueron suministradas 4000 unidades por año por Smart Fuel Cell (SFC AG) y se instalaron en autocaravanas y otros vehículos de ocio (Figura 1.3) de parques nacionales y áreas donde los generadores convencionales de motor de combustión deben limitarse debido al riesgo de incendio, ruido y otros problemas.



Fig. 1.3. *Generador EFOY de 90 W_e y autocaravana Motorhome Globe con celdas de combustible.*

Los autobuses han sido también un punto de desarrollo de pilas de combustible desde 1995. Algunos vehículos de este tipo fueron construidos por Mercedes-Benz en Alemania usando PEMFC de 250 kW, con 44 kg de hidrógeno puro almacenado en cilindros de 350 bares situados en el techo (Figura 1.4).



Fig. 1.4. *Autobús híbrido de pila de combustible suministrado por Evobus al proyecto CHIC.*

A los autobuses de pilas de combustible le han seguido los coches híbridos de pila de combustible/batería. Actualmente existen muy pocos fabricantes de autobuses, mientras que muchas de las compañías de automóviles más importantes han producido prototipos (Figura 1.5) para comercializar un gran número de unidades estimadas para el año 2015.



Fig. 1.5. Vehículo equipado con pila de combustible.

Así mismo, también se ha aplicado la tecnología de pilas de combustible en barcos y aeroplanos, sobre todo para proveer de energía limpia los puertos donde la contaminación es alta.

Las pilas de combustible funcionan mejor en el transporte cuando se utiliza para complementar y mejorar la batería de propulsión eléctrica. Una de las grandes ventajas de los vehículos híbridos es que permiten aprovechar un 30% de la energía que generan, mientras que un vehículo convencional de gasolina sólo utiliza un 19%. Esta mejora de la eficiencia se consigue mediante las baterías, que almacenan energía eléctrica. Proyectos como el de BESEL y HyChain en España, se han dedicado al desarrollo de este tipo de vehículos híbridos, consiguiendo así vehículos urbanos de carga ligera con cero emisiones, capacidad de carga de 700 kg, potencia nominal del motor de 5.2 kW, con pilas de combustible de 4 kW y baterías de 50 Ah, con un almacenamiento de

hidrógeno de 1.79 kg a 350 bares, una autonomía de 180 km y un consumo de 0.98 kg/100 km.

El hidrógeno es un combustible adecuado para PEMFC utilizados en las flotas. El metanol es más fácilmente disponible para los consumidores que necesitan alimentación auxiliar para actividades de ocio y los combustibles tales como gas natural y propano son más útiles en barcos y vehículos aéreos no tripulados [61, 62].

1.1.3. MATERIALES ESTUDIADOS: PEROVSKITAS DOBLES ORDENADAS.

Los óxidos de fórmula $A_2B'B''O_6$ pertenecen a la familia de materiales comúnmente denominada como perovskitas dobles. A lo largo de esta Memoria, se han desarrollado estudios basados en los sistemas Sr_2MnNbO_6 y M_2MgTiO_6 así como sus derivados sustituidos, donde M es un catión trivalente de tierra rara ($M = La, Nd, Eu, Y, Gd, Yb$ y Lu).

Las perovskitas ordenadas son derivadas de la estructura de perovskita simple formada cuando uno o ambos cationes de los sitios A y B son reemplazados por combinaciones de otros cationes. Si los cationes están ordenados solo en uno de los sitios, entonces se le denomina perovskita doble, mientras que si el orden ocurre en ambos sitios se llaman perovskitas complejas o cuádruples [63].

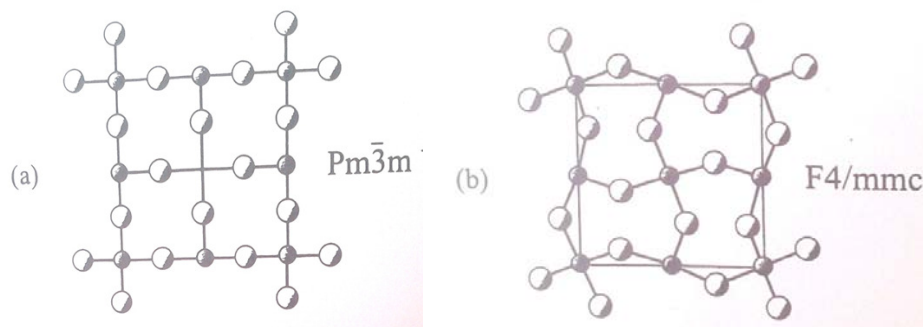
Las perovskitas dobles más comunes son aquellas ordenadas en sitios-B donde B' y B'' son cationes diferentes situados en coordinación octaédrica. Las perovskitas de óxidos con orden 1:1 en posiciones B comprenden dos grupos en función de la valencia de los cationes en posiciones A. Si A es un catión divalente encontramos: $A^{2+}_2B^{3+}B^{5+}O_6$, $A^{2+}_2B^{4+}B^{4+}O_6$, $A^{2+}_2B^{2+}B^{6+}O_6$ y $A^{2+}_2B^{1+}B^{7+}O_6$. Si A es un catión trivalente encontramos perovskitas de tipo $A^{3+}_2B^{2+}B^{4+}O_6$, $A^{3+}_2B^{3+}B^{3+}O_6$ y $A^{3+}_2B^{1+}B^{5+}O_6$.

Para determinar el grado de desorden de una estructura cristalina, se evalúan los patrones de difracción de rayos X [19, 64]. Una perovskita ideal con orden 1:1 proviene de la perovskita ideal cúbica ABX_3 , en la cual, los cationes de sitios-B están ordenados a lo largo de los planos $(111)_p$ o del vector $\frac{1}{2}[111]^*_p$. Éstas, no muestran inclinaciones

de los poliedros BO_6 y cristalizan en el grupo espacial Fm-3m (#225) con un parámetro de celda cúbica de $2a_p$ ($a_p = 2d$, donde d es la distancia de enlace B-O). En estructuras ordenadas existen dos subredes para los cationes-B que se relacionan con la tipo cloruro sódico [65]. Esta simetría se observa en compuestos con un factor de tolerancia $t = r_A + r_O / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ cercano a la unidad. Cuando $t < 1$ la simetría tiende a ser más baja debida a la inclinación de los octaedros que surge para acomodar una relación de radios distinta de la existente en la perovskita ideal.

El orden parcial es típico de perovskitas 1:1 pertenecientes al grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, por ejemplo, $\text{La}_2\text{MgIrO}_6$ [66] o $\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$ [67]. Según el sistema de tilt de Glazer, para este grupo espacial la inclinación de los octaedros se produce a lo largo del eje c ($a^-a^-c^+$) [68-70]. Las magnitudes de la inclinación de los octaedros vienen indicadas simbólicamente por un grupo de tres letras (abc), las cuales se refieren a los ejes de orden $[100]$, $[010]$ y $[001]$. Los superíndices (+, - y 0) sirven para indicar respectivamente si a lo largo del eje se observa la misma inclinación, inclinación opuesta o ejes sin inclinación.

Como ejemplo la Figura 1.6 muestra la transformación de una celda cúbica a otras tetragonales y ortorrómbicas debidas a estas inclinaciones en los octaedros [63].



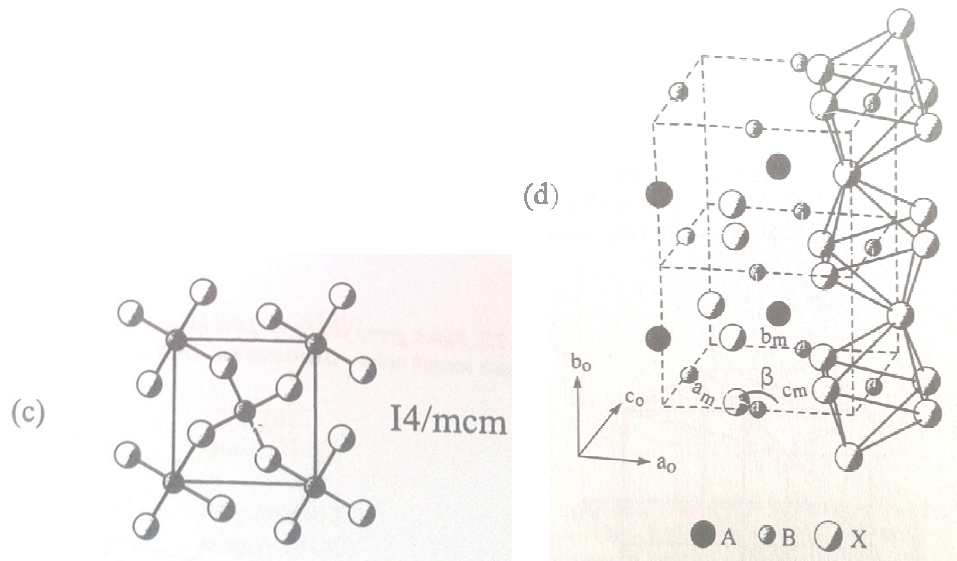


Fig. 1.6. Proyección a lo largo del eje [001] que ilustra la transformación de la celda cúbica $Pm-3m$ (a) a tetragonal $F4/mmc$ (b) y $I4/mcm$ (c) mediante el sistema de tilt ($a^0 a^0 c^-$) y (d) orientación relativa de la celda ortorrómbica y pseudomonoclínica $Pnma$.

En nuestro caso, nos encontramos octaedros con la misma inclinación para los ejes [100] y [010], en la cual éstos “giran” en sentido contrario dentro del mismo eje. Para el eje [001], a diferencia de los anteriores, la inclinación se produce en el mismo sentido. Los parámetros de red para las perovskitas dobles estudiadas en esta Memoria, con una simetría monoclínica $P2_1/n$ serían: $a \approx \sqrt{2}a_p$; $b \approx \sqrt{2}a_p$; $c \approx 2a_p$ y $\beta \approx 90^\circ$.

El grado de desorden no solo depende del tamaño, carga y el poder de polarización de los cationes en sitios-B, sino también de la temperatura de síntesis de los compuestos, del tiempo de sinterizado y del método de preparación [71, 72].

Woodward [73] clasificó las perovskitas dobles en cinco grupos: desordenadas, muy débilmente ordenadas, parcialmente ordenadas, altamente ordenadas con límites antifase y altamente ordenadas sin límites antifase. Los primeros trabajos en perovskitas dobles indicaron que el tamaño de los cationes A no jugaban un papel importante en la determinación del grado de orden en otros grupos espaciales diferentes al $Fm-3m$, en los cuales las distancias de $B'-O$ y $B''-O$ disminuyen con el tamaño de celda, aumentando el orden. En algunos compuestos $Sr_2B^{3+}B^{5+}O_6$ los cationes pequeños de B^{3+} están localizados más cerca del oxígeno en perovskitas ordenadas, mientras que en estructuras desordenadas el oxígeno está equidistante entre los cationes de sitios-B.

SISTEMA Sr_2MNbO_6 ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Yb}$ y Lu)

Estos óxidos han sido considerados como punto de partida para abordar la obtención de nuevos electrolitos de pilas SOFCs debido a la gran variedad de propiedades físicas que pueden mostrar mediante el ajuste de su composición y sus características estructurales [74, 75]. Desde el punto de vista estructural, como ya se ha mencionado, este tipo de perovskitas presentan orden de cationes de sitios-B (octaédricos), desplazamiento del centro de su poliedro, inclinación de los octaedros y otras distorsiones del entorno de los cationes, generalmente correlacionadas con la configuración electrónica del ión metálico (Figura 1.7) [76].

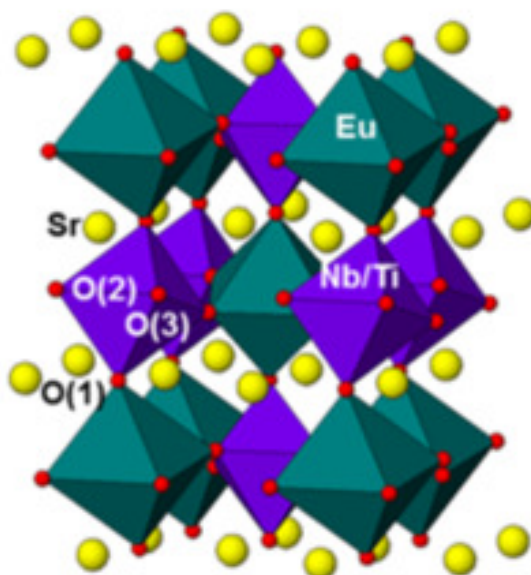


Fig. 1.7. Esquema de la estructura de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$

Entre los diferentes tipos de perovskitas ordenadas estudiadas hasta el momento, solo $\text{Sr}_2\text{AlNbO}_6$ [77] ($t = 1.010$) y $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ [78] ($t = 0.990$) muestran una simetría ideal Fm-3m , mientras que $\text{Sr}_2\text{GaNbO}_6$ [79] ($t = 0.989$) y $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ [80] ($t = 0.983$) tienen estructuras tetragonales (GE I4/m). Los compuestos con un ión M^{3+} mayor que Fe^{3+} , y por lo tanto con $t < 0.983$, presentan simetría monoclinica ($\text{P2}_1/\text{n}$). Este es el caso de $\text{Sr}_2\text{ScNbO}_6$ [79] ($t = 0.960$), $\text{Sr}_2\text{InNbO}_6$ [81, 82] ($t = 0.947$), Sr_2YNbO_6 [64] ($t = 0.925$) y $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ [83] ($t = 0.932$). Este último óxido puede ser considerado dentro de la serie de compuestos $\text{Sr}_2\text{LnNbO}_6$, donde Ln es un ión lantánido trivalente (Ln: La-Lu). Los detalles estructurales para estos compuestos encontrados en la literatura son

escasos [84, 85]. Esto contrasta con la serie bien estudiada de los compuestos de Ba, $\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ [86, 87].

En el marco de los estudios de nuevas perovskitas como componentes para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) se presenta en esta Memoria la investigación realizada sobre una serie de derivados de Sr_2MNbO_6 ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Yb}$ y Lu) por sustitución parcial de Nb^{5+} por Ti^{4+} en sitios-B y sus materiales reducidos correspondientes, con el objetivo de determinar su química de defectos así como su influencia en las propiedades eléctricas en diferentes condiciones de reducción.

Los estudios de difracción de electrones han confirmado que estos materiales pertenecen al grupo espacial monoclinico $\text{P2}_1/\text{n}$ con parámetros $a = b \approx a_p \sqrt{2} \approx 5.88 \text{ \AA}$, $c \approx 2a_p \approx 8.28 \text{ \AA}$ [88]. La interpretación de los patrones de difracción de electrones de muchas de estas perovskitas es generalmente difícil debido a su naturaleza multi-dominio y a la presencia de reflexiones de simetría prohibidas por la doble difracción.

SISTEMA M_2MgTiO_6 ($\text{M} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$ y Lu)

Los primeros estudios estructurales realizados para estas perovskitas comenzaron en 1986 como posibles materiales para el tratamiento de residuos nucleares [89]. Más adelante se desarrollaron como materiales luminiscentes [90]. Fue a mediados de la década de los 90 cuando se propuso este tipo de compuestos como conductores tanto iónicos como protónicos [91-98].

Al igual que la serie Sr_2MNbO_6 , estas perovskitas presentan gran distorsión en sus octaedros (Figura 1.8). Por ejemplo, los ángulos de tilt calculados para $\text{Nd}_2\text{MgTiO}_6$ son mayores en los octaedros TiO_6 que en los MgO_6 . Como consecuencia de esta rotación el número de coordinación del Nd^{3+} , y en muchos casos para otros cationes de tierras raras M^{3+} , disminuye de 12 a 8 [89].

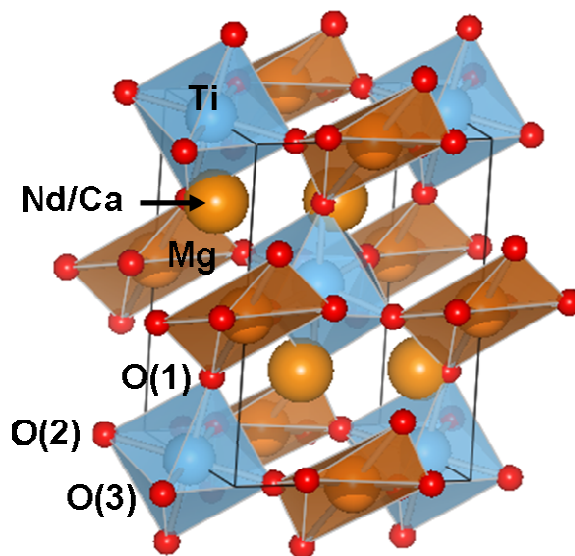


Fig. 1.8. Esquema de la estructura $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$

En esta Memoria, además de abordar el estudio de la serie M_2MgTiO_6 ($M = La, Nd, Eu$ y Gd), se analizaron los compuestos derivados de la sustitución aliovalente en posiciones A del catión trivalente de tierra rara para determinar su química defectos y el efecto sobre las propiedades eléctricas de dichas perovskitas sustituidas. El efecto de la sustitución en perovskitas de lantano está ampliamente estudiado y se pueden encontrar abundantes referencias en la literatura, sin embargo, las propiedades eléctricas encontradas para el resto de tierras raras son escasas.

Así pues, la escasa documentación recogida en la literatura acerca de ciertas propiedades de estos dos sistemas de perovskitas dobles nos impulsó a realizar un estudio comparativo, basado en la química de defectos y sus propiedades eléctricas, de la adecuación de un sistema u otro para su posible aplicación como materiales de electrolito en pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). El estudio incluye diferentes técnicas de síntesis y sinterizado así como la caracterización estructural, y eléctrica de cada compuesto y magnética, en algún caso concreto

1.2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

El objetivo general del trabajo realizado y presentado en esta Tesis ha sido la investigación de las propiedades eléctricas de materiales que pudieran presentar alta conductividad iónica, de iones óxido, y baja electrónica para poder ser utilizados como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido. Y en cualquier caso alcanzar un cierto grado de conocimiento sobre la relación entre la química de defectos de los materiales elegidos con dichas propiedades eléctricas que sirva como base para futuras investigaciones.

Dichos materiales han sido dos sistemas de perovskitas dobles que contienen cationes que, o no son reducibles, o si lo son, su reducción solo sea posible a muy alta temperatura. Lantánidos y alcalinotérreos por un lado y niobio y titanio por otro han constituido el objeto concreto de estudio abordado sobre las siguientes composiciones: $\text{Sr}_2\text{MnNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ y $\text{Ln}_{2-x}(\text{Ca/Sr})_x\text{MgTiO}_{6-x/2}$. Además, otros factores que se han tenido en cuenta a la hora de fijar el objeto de estudio (composición y estructura) han sido:

- La gran variedad de cationes que pueden acomodarse en la estructura perovskita proporcionando diversas propiedades mediante cambios composicionales.
- La facilidad para variar la estequiometría del oxígeno en el material y favorecer la conducción eléctrica.

Desde un punto de vista más concreto, los objetivos más relevantes desarrollados sobre estas perovskitas dobles pueden resumirse en los siguientes:

- Optimización de métodos de síntesis con el fin de obtener materiales puros y homogéneos de perovskitas dobles sustituidas con cationes aliovalentes.
- Caracterización química, estructural y eléctrica de los materiales sintetizados.
- Comparación de las propiedades eléctricas de dichas perovskitas dobles sustituidas aliovalentemente respecto a las no sustituidas, supuestamente estequiométricas.

- Mejora del proceso de sinterización para lograr muestras en forma de pastilla con mayores densidades relativas para una mejor caracterización eléctrica.
- Investigación de la influencia de la presión parcial de oxígeno en la conductividad total. Y así, determinación de los diferentes portadores de carga presentes en estos materiales a cada pO_2 y explicación de su formación según la química de defectos esperada.
- Confirmación mediante medidas de polarización de electrodos de la existencia de conductividad iónica, y su evolución con el grado de sustitución.
- Y finalmente, evaluación en caso de encontrar alta conductividad iónica de los distintos materiales preparados para su uso como electrolito de pilas de combustible de óxido sólido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Pollet, B.G., I. Staffell, and J.L. Shang, *Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects*. Electrochimica Acta, 2012. **84**(0): p. 235-249.
2. Winter, M. and R.J. Brodd, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* Chemical reviews, 2004. **104**(10): p. 4245-4269.
3. Hellman, H.L. and R. van den Hoed, *Characterising fuel cell technology: Challenges of the commercialisation process*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(3): p. 305-315.
4. <http://www.oksolar.com/pdfiles/Fuel%20Cell%20Today%20article%20Dec%202006.pdf>.
5. Grove, W.R., XXIV. *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. Philosophical Magazine Series 3, 1839. **14**(86): p. 127-130.
6. Singhal, S.C., *Advances in solid oxide fuel cell technology*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 305-313.
7. Dincer, I. and M.A. Rosen, *Chapter 15 - Exergy analysis of fuel cell systems, in EXERGY*. 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 303-324.
8. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2423-2435.
9. Tu, H. and U. Stimming, *Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2004. **127**(1-2): p. 284-293.
10. Huijsmans, J.P.P., *Ceramics in solid oxide fuel cells*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001. **5**(4): p. 317-323.
11. Søgaaard, M., P. Vang Hendriksen, and M. Mogensen, *Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(4): p. 1489-1503.
12. Plonczak, P., et al., *Fabrication of solid oxide fuel cell supported on specially performed ferrite-based perovskite cathode*. Journal of Power Sources, 2008. **181**(1): p. 1-7.
13. Sun, C., R. Hui, and J. Roller, *Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(7): p. 1125-1144.
14. Tai, L.W., et al., *Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$* . Solid State Ionics, 1995. **76**(3-4): p. 273-283.

15. Stevenson, J.W., et al., *Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($M = Sr, Ba, Ca$)*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(9): p. 2722-2729.
16. Traversa, E., et al., *Synthesis and Structural Characterization of Trimetallic Perovskite-Type Rare-Earth Orthoferrites, $La_xSm_{1-x}FeO_3$* . Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(5): p. 1087-1092.
17. Skinner, S.J., *Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes*. International Journal of Inorganic Materials, 2001. **3**(2): p. 113-121.
18. Yuste, M., et al., *New perovskite materials of the $La_{2-x}Sr_xCoTiO_6$ series*. Dalton Transactions, 2011. **40**(31): p. 7908-7915.
19. Perez Flores, J.C., et al., *Synthesis, structures and electrical transport properties of the $La_{2-x}Sr_xNiTiO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) perovskite series*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(35): p. 13195-13204.
20. Pérez-Flores, J.C., et al., *Structural and electrochemical characterization of $La_{2-x}Sr_xNiTiO_{6-\delta}$* . International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 7242-7251.
21. Gómez-Pérez, A., et al., *The role of the Co^{2+}/Co^{3+} redox-pair in the properties of $La_{2-x}Sr_xCoTiO_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) perovskites as components for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2013. **227**(0): p. 309-317.
22. Boukamp, B.A., *Fuel cells: The amazing perovskite anode*. Nat Mater, 2003. **2**(5): p. 294-296.
23. Atkinson, A., et al., *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*. Nat Mater, 2004. **3**(1): p. 17-27.
24. Jiang, S. and S. Chan, *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(14): p. 4405-4439.
25. Marina, O.A., N.L. Canfield, and J.W. Stevenson, *Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate*. Solid State Ionics, 2002. **149**(1-2): p. 21-28.
26. Ovalle, A., et al., *Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs*. Solid State Ionics, 2006. **177**(19-25): p. 1997-2003.
27. Liu, J., et al., *A Fuel-Flexible Ceramic-Based Anode for Solid Oxide Fuel Cells*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002. **5**(6): p. A122-A124.
28. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *Nature Mater.*, 2003. **2**: p. 320-323.

29. McEvoy, A.J., *Thin SOFC electrolytes and their interfaces—: A near-term research strategy*. Solid State Ionics, 2000. **132**(3–4): p. 159-165.
30. Kharton, V.V., F.M.B. Marques, and A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1–4): p. 135-149.
31. Ivers-Tiffée, E., *ELECTROLYTES | Solid: Oxygen Ions*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009, ed. Elsevier. p. 181-187.
32. Etsell, T.H. and S.N. Flengas, *Electrical properties of solid oxide electrolytes*. Chemical reviews, 1970. **70**(3): p. 339-376.
33. Kharton, V.V., E.N. Naumovich, and A.A. Vecher, *Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. ZrO₂-based ceramic materials*. Journal of Solid State Electrochemistry, 1999. **3**(2): p. 61-81.
34. Nernst, W., *Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen*. Z. Elektrochem., 1899. **6**(2): p. 41-43.
35. Porter, D.L. and A.H. Heuer, *Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**(5-6): p. 298-305.
36. Kramer, S.A. and H.L. Tuller, *A novel titanate-based oxygen ion conductor: Gd₂Ti₂O₇*. Solid State Ionics, 1995. **82**(1–2): p. 15-23.
37. Chen, X.J., et al., *Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte*. Materials Science and Engineering: A, 2002. **335**(1–2): p. 246-252.
38. Politova, T.I. and J.T.S. Irvine, *Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells—influence of yttria content in system (Y₂O₃)_x(Sc₂O₃)(11–x)(ZrO₂)₈₉*. Solid State Ionics, 2004. **168**(1–2): p. 153-165.
39. Mori, T., et al., *Improving the ionic conductivity of yttria-stabilised zirconia electrolyte materials*. Solid State Ionics, 2002. **154–155**(0): p. 529-533.
40. Badwal, S.P.S., *Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity*. Solid State Ionics, 1992. **52**(1–3): p. 23-32.
41. Mogensen, M., N.M. Sammes, and G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. Solid State Ionics, 2000. **129**(1–4): p. 63-94.
42. Steele, B.C.H., *Appraisal of Ce_{1–y}Gd_yO_{2–y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C*. Solid State Ionics, 2000. **129**(1–4): p. 95-110.

43. Schoonman, J., *Nanoionics*. Solid State Ionics, 2003. **157**(1–4): p. 319-326.
44. Doshi, R., et al., *Development of Solid Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(4): p. 1273-1278.
45. Watanabe, A. and K. Das, *Time-Dependent Degradation Due to the Gradual Phase Change in BICUVOX and BICOVOX Oxide-Ion Conductors at Temperatures below about 500°C*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **163**(1): p. 224-230.
46. Takahashi, T., T. Esaka, and H. Iwahara, *Conduction in Bi₂O₃-based oxide ion conductor under low oxygen pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity*. Journal of Applied Electrochemistry, 1977. **7**(4): p. 303-308.
47. Goodenough, J.B., J.E. Ruiz-Diaz, and Y.S. Zhen, *Oxide-ion conduction in Ba₂In₂O₅ and Ba₃In₂MO₈ (M=Ce, Hf, or Zr)*. Solid State Ionics, 1990. **44**(1–2): p. 21-31.
48. Islam, M.S., J.R. Tolchard, and P.R. Slater, *An apatite for fast oxide ion conduction*. Chemical Communications, 2003. **0**(13): p. 1486-1487.
49. Leon-Reina, L., et al., *Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(7): p. 1142-1149.
50. Nakayama, S., et al., *Ionic conductivity of lanthanoid silicates, Ln₁₀(SiO₄)₆O₃ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb)*. Journal of Materials Chemistry, 1995. **5**(11): p. 1801-1805.
51. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(7–8): p. 1245-1258.
52. Santacruz, I., et al., *Preparation of aluminium lanthanum oxyapatite tapes, La₁₀AlSi₅O_{26.5}, by tape casting and reaction sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(9): p. 1573-1580.
53. Martín-Sedeño, M.C., et al., *Stability and oxide ion conductivity in rare-earth aluminium cuspidines*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(11): p. 3445-3455.
54. Chesnaud, A., et al., *Cuspidine-Like Compounds Ln₄[Ga₂(1-x)Ge_{2x}O_{7+x}□_{1-x}]O₂ (Ln = La, Nd, Gd; x ≤ 0.4)*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5372-5379.
55. Takahashi, T. and H. Iwahara, *Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell*. Energy Conversion, 1971. **11**(3): p. 105-111.
56. Goodenough, J.B., et al., *Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures*. Solid State Ionics, 1992. **52**(1–3): p. 105-109.

57. Feng, M.G., J. B., *A superior oxide-ion electrolyte*. European Solid State and Inorganic Chemistry, 1994. **31**(10).
58. Iwahara, H., et al., *Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO₃*. Journal of The Electrochemical Society, 1988. **135**(2): p. 529-533.
59. Yajima, T., et al., *Protonic conduction in SrZrO₃-based oxides*. Solid State Ionics, 1992. **51**(1-2): p. 101-107.
60. Lybye, D. and N. Bonanos, *Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO₃*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 339-344.
61. Acres, G.J.K., *Recent advances in fuel cell technology and its applications*. Journal of Power Sources, 2001. **100**(1-2): p. 60-66.
62. Kendall, K. and B.G. Pollet, *4.12 - Hydrogen and Fuel Cells in Transport*, in *Comprehensive Renewable Energy*, S. Editor-in-Chief: Ali, Editor. 2012, Elsevier: Oxford. p. 301-313.
63. Mitchell, R.H., *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press Inc.ed, ed. A.P. Inc. 2002: Almaz Press Inc.
64. Howard, C.J., et al., *Structures of the ordered double perovskites Sr₂YTaO₆ and Sr₂YNbO₆*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2005. **61**(3): p. 258-262.
65. Anderson, M.T., et al., *B-cation arrangements in double perovskites*. Progress in Solid State Chemistry, 1993. **22**(3): p. 197-233.
66. Currie, R.C., et al., *The Structure and Magnetic Properties of La₂MLrO₆ with M = Mg, Co, Ni, and Zn*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. **116**(1): p. 199-204.
67. Cussen, E.J., et al., *Neutron diffraction study of the influence of structural disorder on the magnetic properties of Sr₂FeMO₆ (M=Ta, Sb)*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(3): p. 459-463.
68. Glazer, A.M., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 1972. **28**(11): p. 3384-3392.
69. Woodward, P., *Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations*. Acta Crystallographica Section B, 1997. **53**(1): p. 32-43.
70. Woodward, D.I. and I.M. Reaney, *Electron diffraction of tilted perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 2005. **61**(4): p. 387-399.
71. Levin, I., et al., *Octahedral Tilting and Cation Ordering in Perovskite-Like Ca₄Nb₂O₉=3•Ca(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Polymorphs*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **150**(1): p. 43-61.

72. Levin, I., et al., *Cation Ordering Types and Dielectric Properties in the Complex Perovskite $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$* . Journal of Solid State Chemistry, 2001. **156**(1): p. 122-134.
73. Woodward, P., *Structural Distortions, Phase Transitions, and Cation Ordering in the Perovskite and Tungsten Trioxide Structures*, ed. Thesis. 1997, Oregon State University.
74. Choy, J.-H., et al., *Competition of Covalency between CrIII-O and TaV-O Bonds in the Perovskites $\text{Ca}_2\text{CrTaO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$* . Journal of Solid State Chemistry, 1994. **111**(2): p. 370-379.
75. Colla, E.L., I.M. Reaney, and N. Setter, *Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(5): p. 3414-3425.
76. Stokes, H.T., et al., *Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 2002. **58**(6): p. 934-938.
77. Woodward, P., R.-D. Hoffmann, and A.W. Sleight, *Order-disorder in $\text{A}_2\text{M}_3+\text{M}_5+\text{O}_6$ perovskites*. Journal of Materials Research, 1994. **9**(08): p. 2118-2127.
78. Choy, J.-H., S.-T. Hong, and K.-S. Choi, *Crystal structure, magnetism and phase transformation in perovskites A_2CrNbO_6 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996. **92**(6): p. 1051-1059.
79. Barnes, P.W., M.W. Lufaso, and P.M. Woodward, *Structure determination of $\text{A}_2\text{M}_3+\text{TaO}_6$ and $\text{A}_2\text{M}_3+\text{NbO}_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry*. Acta Crystallographica Section B, 2006. **62**(3): p. 384-396.
80. Tao, J. Canales-Vázquez, and J.T.S. Irvine, *Structural and Electrical Properties of the Perovskite Oxide $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$* . Chemistry of Materials, 2004. **16**(11): p. 2309-2316.
81. Ting, V., et al., *An electron diffraction and bond valence sum study of the space group symmetries and structures of the photocatalytic 1:1 ordered A_2InNbO_6 double perovskites ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(3): p. 979-986.
82. Ting, V., et al., *A structure and phase analysis investigation of the “1:1” ordered A_2InNbO_6 perovskites ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(2): p. 551-562.
83. Yang, J.H., et al., *The crystal structure of the B-site ordered complex perovskite $\text{Sr}(\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$* . Acta Crystallographica Section B, 1999. **55**(3): p. 348-354.

84. Ratheesh, R., et al., *Raman study of the ordering in $Sr(B_{0.5}^{\prime})_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ compounds*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(5): p. 2813-2818.
85. Filipev, V.S. and E.G. Fesenko, *Symmetry and lattice parameters of some composite perovskites*. Soviet Physics Crystallography, USSR, 1966. **10**(5): p. 532-534.
86. Fu, W.T. and D.J.W. Ijdo, *New insight into the symmetry and the structure of the double perovskites Ba_2LnNbO_6 (Ln =lanthanides and Y)*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(4): p. 1022-1028.
87. Saines, P.J., B.J. Kennedy, and M.M. Elcombe, *Structural phase transitions and crystal chemistry of the series $Ba_2LnB'O_6$ (Ln =lanthanide and B' =Nb⁵⁺ or Sb⁵⁺)*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 401-409.
88. Maupoey, Z., et al., *The role of the Eu^{3+}/Eu^{2+} redox-pair in the electrical properties of $Sr_2EuNb_{1-x}Ti_xO_{6-\delta}$ oxides*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(34): p. 18033-18042.
89. Groen, B. Van, and Ijdo, *Dineodymium magnesium titanate(IV). A Rietveld refinement of neutron powder diffraction data*. Acta Crystallographica, Section C (Crystal Structure Communications), 1986. **C42**: p. 1472-1475.
90. Srivastava, A.M. and W.W. Beers, *Luminescence of Mn^{4+} in the Distorted Perovskite Gd_2MgTiO_6* . Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(9): p. L203-L205.
91. Xue, J., et al., *Combustion synthesis and properties of highly phase-pure perovskite electrolyte Co-doped $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ for IT-SOFCs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(1): p. 294-300.
92. Huang, K., R.S. Tichy, and J.B. Goodenough, *Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped $LaGaO_3$: I, Phase Relationships and Electrical Properties*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(10): p. 2565-2575.
93. Nomura, K. and S. Tanase, *Electrical conduction behavior in $(La_{0.9}Sr_{0.1})M_{III}O_{3-\delta}$ (M_{III} =Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites*. Solid State Ionics, 1997. **98**(3-4): p. 229-236.
94. Ishihara, T., et al., *Improved oxide ion conductivity of Co doped $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ perovskite type oxide*. Solid State Ionics, 1998. **113-115**(0): p. 585-591.
95. Yaremchenko, A.A., et al., *Oxygen-ionic conductivity of perovskite-type $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yM_{0.2}O_{3-\delta}$ (M =Fe, Co, Ni)*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **82**(3): p. 684-690.

96. Kharton, V.V., et al., *Ionic conductivity of $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg},\text{M})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$): effects of transition metal dopants*. Solid State Ionics, 2000. **132**(1–2): p. 119-130.
97. Khorkounov, B.A., H. Näfe, and F. Aldinger, *Relationship between the ionic and electronic partial conductivities of co-doped LSGM ceramics from oxygen partial pressure dependence of the total conductivity*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. **10**(7): p. 479-487.
98. Vigen, C.K., T.S. Bjørheim, and R. Haugsrud, *The role of B-site cations on proton conductivity in double perovskite oxides $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ and $\text{La}_2\text{MgZrO}_6$* . International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(9): p. 7983-7994.

Capítulo 2. Métodos experimentales.

2.1. SÍNTESIS DE MATERIALES

La síntesis de los materiales objeto de estudio de la presente Memoria se ha llevado a cabo mediante el método cerámico y con el fin de mejorar la homogeneidad de los reactivos y asegurar la obtención de los compuestos deseados con un mayor grado de pureza, mediante el método de citratos (Pechini modificado).

2.1.1. MÉTODO CERÁMICO

Este método consiste en la reacción de sales binarias en proporciones estequiométricas, en nuestro caso de óxidos, carbonatos y nitratos. La mezcla de reactivos se produce a escala macroscópica por lo que son necesarias temperaturas muy altas y tiempos de tratamiento elevados. A pesar de que este método sea uno de los más utilizados en la Química del Estado Sólido [1], presenta ciertos inconvenientes:

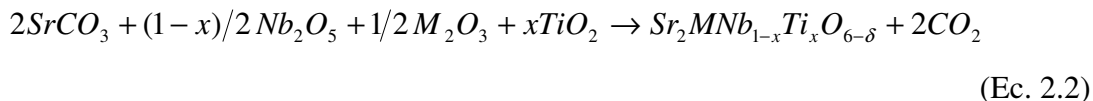
1. *Distancias de difusión.* Cuando los granos de reactivos son demasiado grandes, si no llegan a fundirse, los iones de las especies de partida deberán recorrer una distancia larga de difusión para formar la nueva estructura. La disminución de la velocidad de reacción que esto provoca se puede minimizar mediante una serie de moliendas intermedias en distintas etapas del tratamiento térmico.
2. *Fases no homogéneas.* Cuando los reactivos no reaccionan completamente, bien porque los granos que los forman son demasiado grandes o bien por la sublimación de las especies reaccionantes al tratarlas a altas temperaturas. En estos casos los compuestos que se obtienen pueden no ser monofásicos.
3. *Tamaño de partícula.* Cuando en el proceso de síntesis se emplean temperaturas elevadas, los materiales que se obtienen poseen un tamaño de grano grande y formas irregulares que pueden ser menos adecuadas para la determinación de sus propiedades en pastillas sinterizadas.

Síntesis del sistema Sr_2MNbO_6 y sus derivados sustituidos.

La síntesis del sistema Sr_2MNbO_6 , siendo M la serie de cationes trivalentes Nd^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} y Lu^{3+} , se llevó a cabo mediante la siguiente reacción:



De la misma manera, la obtención de los compuestos dopados $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) se llevó a cabo mediante la siguiente reacción:



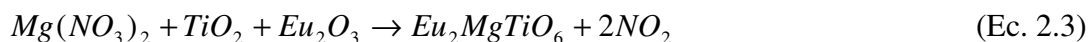
Las cantidades estequiométricas de SrCO_3 (99.9%, Aldrich), Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich), M_2O_3 (Eu_2O_3 (99.9%, Aldrich), Y_2O_3 (99.99%, Aldrich), Nd_2O_3 (99.9%, Aldrich), Yb_2O_3 (99.9%, Aldrich), Lu_2O_3 (99.99%, Aldrich)) y TiO_2 (anatasa 99.9%, Aldrich) se mezclaron con acetona sobre un mortero de ágata para su correcta homogeneización. Los óxidos de los metales trivalentes fueron descarbonatados previamente a una temperatura de 1123 K durante 12 h. El SrCO_3 se añadió con un 5% de exceso sobre la cantidad estequiométrica calculada, con el fin de compensar la posible volatilidad del SrO. La mezcla en polvo se compactó en forma de pastilla y se sometió a un pretratamiento por calentamiento a 1073 K durante 12 h. Tras este primer tratamiento, la mezcla se volvió a moler manualmente sobre el mortero de ágata con acetona y posteriormente se compactó en forma de pastilla para posteriores medidas de impedancia y en forma de barra para las medidas de conductividad a presión variable de oxígeno. Las temperaturas de síntesis y sinterización, así como sus tiempos de reacción, vienen reflejadas en la Tabla 2.1. En algunos casos, las muestras fueron sometidas a varias temperaturas de calentamiento y molienda intermedias para lograr una densificación de las pastillas/barras lo más elevada posible.

Tabla 2.1. Condiciones de síntesis de muestras preparadas por el método cerámico.

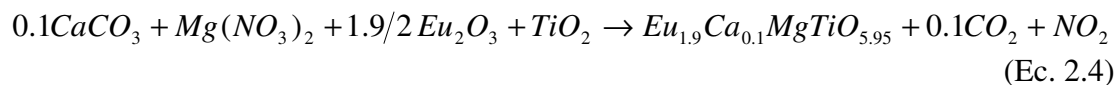
Composicion nominal	x	T ^a síntesis (K)	Tiempo (h)	T ^a sinterización (K)	Tiempo (h)
Sr ₂ EuNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1523	48	1573	48
	0.1	1373	10	1623	36
		1573	36		
	0.15	1273	12	1648	48
		1573	48		
Sr ₂ YNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0.1	1623	24	1623	48
		1523	48		
	0	1523	48	1643	48
	0.1	1373	12	1598	36
	0.15	1573	24		
Sr ₂ NdNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0.15	1623	48	--	--
	0.2	1623	48	--	--
	0	1773	36	--	--
Sr ₂ YbNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0.1	1423	12	1798	48
		1748	24		
Sr ₂ LuNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0.1	1623	24	--	--
		1798	60		
Sr ₂ LuNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1623	24	--	--
		1798	60		
	0.1	1373	12	1798	36
		1723	36		
	0.2	1373	12	--	--
		1723	36		
		1798	60		

Síntesis del sistema MgTiO₆ y sus derivados sustituidos.

Este método cerámico únicamente se utilizó para la síntesis de la muestra Eu₂MgTiO₆ mediante la siguiente reacción:



De la misma manera, la obtención de su derivado dopado Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95} se llevó a cabo según la reacción:



Las cantidades estequiométricas de CaCO_3 (99.9%, Aldrich), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Aldrich), Eu_2O_3 (99.9%, Aldrich) y TiO_2 (anatasa 99.9%, Aldrich) se mezclaron con acetona sobre un mortero de ágata para una correcta homogeneización. El óxido de europio fue descarbonatado previamente a una temperatura de 1123 K durante 12 h. La mezcla en polvo se compactó en forma de pastilla y se sometió a un pretratamiento por calentamiento a 1073 K durante 12 h. Tras este primer tratamiento, la mezcla se volvió a moler manualmente sobre el mortero de ágata con acetona y posteriormente se compactó en forma barra para las medidas de caracterización eléctrica. Las temperaturas de síntesis y sinterización, así como sus tiempos de reacción, vienen reflejadas en la Tabla 2.2. En algunos casos, las muestras fueron sometidas a varias temperaturas de calentamiento y molienda para lograr una densificación de las pastillas/barras lo más elevada posible.

Tabla 2.2. Condiciones de síntesis de muestras preparadas por el método cerámico.

Muestra	T ^a síntesis (K)	Tiempo (h)	T ^a sinterización (K)	Tiempo (h)
$\text{Eu}_2\text{MgTiO}_6$	1373	10	1548	24
	1533	36		
$\text{Eu}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MgTiO}_{5.95}$	1373	12	--	--
	1573	36		

2.1.2. MÉTODO DE CITRATOS O PECHINI MODIFICADO

Es un derivado del método sol-gel, que permite habitualmente reducir la temperatura de síntesis respecto al método cerámico, aumentar la velocidad reacción y difusión, alcanzar una mezcla de reaccionantes casi a escala atómica y obtener productos más homogéneos. Los materiales obtenidos suelen ser más adecuados para el estudio de sus propiedades físico-químicas. Por último, como aspecto importante para el trabajo aquí presentado, las altas reactividades conseguidas favorecen una mejor sinterización de los granos [2].

El método consiste en hacer reaccionar un precursor metálico disuelto en agua y/o ácido nítrico (en nuestro caso) y ácido cítrico. Los complejos metal-citrato resultantes proporcionan una distribución homogénea de los metales en las proporciones deseadas. A continuación se añade un agente polimerizante, como por ejemplo etilenglicol, que

facilita la formación de una resina orgánica la cual se calcina dando lugar a una ceniza inorgánica de tamaño de partícula muy pequeño y distribución catiónica homogénea.

Síntesis del sistema Sr_2MNbO_6 y sus derivados sustituidos.

Los reactivos de partida SrCO_3 (99.9%, Aldrich), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($\geq 99.0\%$, Aldrich) (5% de exceso), Eu_2O_3 (99.9%, Aldrich), Y_2O_3 (99.99%, Aldrich), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich), Yb_2O_3 (99.9%, Aldrich), $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich) fueron disueltos en ácido nítrico y agua sobre una placa calefactora y con agitación magnética. En las muestras dopadas, además, se añadió la cantidad estequiométrica de TiO_2 (anatasa 99.9%, Aldrich). Por otra parte, el NbCl_5 (99.99%, Aldrich) se disolvió en una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno. A continuación se mezclaron las disoluciones y se adicionó ácido cítrico en proporción ligando/metal de 3:1 como complejante y etilenglicol como polimerizante, manteniendo en todo momento la calefacción y la agitación. Cuando la disolución queda concentrada se produce el desprendimiento de vapores nitrosos dando lugar a una resina. Ésta se somete a descomposición térmica sobre baño de arena y da lugar a la ceniza inorgánica. La mezcla se muele manualmente en mortero de ágata para homogeneizarla y se calienta a una temperatura de 1123 K durante 12 horas para eliminar los restos orgánicos. El compuesto resultante se vuelve a moler en mortero de ágata, se prensa en forma de pastilla o barra y se somete a la temperatura de síntesis, siempre menor que la necesitada en el método cerámico (ver Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Condiciones de síntesis de muestras preparadas por el método de Pechini modificado.

Muestra	x	T ^a síntesis (K)	Tiempo (h)	T ^a sinterización (K)	Tiempo (h)
Sr ₂ EuNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1473	48	1523	48
	0.1	1573	48	--	--
	0.15	1573	48	--	--
	0.2	1573	48	--	--
Sr ₂ YNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1573	60	1673	12
		1648	24		
	0.1	1623	60	1723	12
		1673	30		
	0.15	1623	60	1748	12
		1673	30		
Sr ₂ NdNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1673	48	1748	12
		1723	24		
Sr ₂ NdNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1748	60	--	--
	0.1	1798	60	--	--
Sr ₂ YbNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1773	60	--	--
	0.1	1773	60	1798	24
Sr ₂ LuNb _{1-x} Ti _x O _{6-δ}	0	1723	60	1748	30
	0.1	1773	60	--	--

Síntesis del sistema M₂MgTiO₆ y sus derivados sustituidos.

Los reactivos de partida Sr(NO₃)₂ (99.0%, Aldrich), Nd₂O₃ (99.9%, Aldrich), Gd(NO₃)₃·6H₂O (99.9%, Aldrich), La(NO₃)₃·6H₂O (99.99%, Aldrich), CaCO₃ (99.9%, Aldrich) y TiO₂ (anatasa 99.9%, Aldrich) fueron disueltos en ácido nítrico y agua, sobre una placa calefactora y con agitación magnética. A continuación se adicionó ácido cítrico en proporción ligando/metal de 3:1 como complejante y etilenglicol como polimerizante, manteniendo en todo momento la calefacción y la agitación. Cuando la disolución se concentra se produce el desprendimiento de vapores nitrosos dando lugar a una resina. Ésta se somete a descomposición térmica sobre baño de arena y da lugar a la ceniza inorgánica. La mezcla se molió manualmente en mortero de ágata para homogeneizarla y se calentó a una temperatura de unos 1123 K durante 12 horas para eliminar los restos orgánicos. El compuesto resultante se vuelve a moler en mortero de ágata, se prensa en forma de pastilla o barra y se somete a la temperatura de síntesis (ver Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Condiciones de síntesis de muestras preparadas por el método de Pechini modificado.

Muestra	x	T ^a síntesis (K)	Tiempo (h)	T ^a sinterización (K)	Tiempo (h)
Nd _{2-x} Ca _x MgTiO _{6-δ}	0	1673	60	--	--
	0.1	1673	24	1723	48
	0.2	1698	60	1723	3
	0.3	1723	60	1748	3
	0.4	1723	60	1748	3
Gd _{2-x} Ca _x MgTiO _{6-δ}	0	1673	60	--	--
	0.1	1373	12	--	--
		1673	48		
	0.2	1723	60	--	--
La _{2-x} Sr _x MgTiO _{6-δ}	0	1673	60	--	--
	0.1	1373	12	--	--
		1673	48		
	0.2	1723	60	--	--

2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Mediante esta técnica obtenemos información estructural del material cristalino después de los diferentes tratamientos térmicos a los que lo hemos sometido, es decir, información acerca de la simetría (grupos espaciales), los parámetros de red y las posiciones atómicas.

Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética de alta energía. En un ordenamiento periódico de átomos, parte de los rayos del haz incidente son dispersados. Parte de estos fotones interfieren y se anulan, otros, sin embargo, salen en fase dando lugar a un haz de rayos-X difractados. Las direcciones en las que se difractan estos fotones vienen determinadas por la Ley de Bragg [3]. Cuando se cumple dicha ley, las ondas están en fase e interfieren constructivamente, produciendo un máximo en el haz difractado.

El método Rietveld se basa en la minimización de las diferencias existentes entre el difractograma calculado mediante un modelo y los datos obtenidos experimentalmente. Se toma como objeto de análisis el diagrama de difracción completo, es decir, el

conjunto de todos los pares intensidad (I_{obs}) – ángulo (2θ) que componen el perfil obtenido, lo que permite extraer la máxima información existente en el difractograma.

El modelo calculado comprende un conjunto de parámetros, de los cuales los más destacados son: parámetros de celda, cero del difractómetro, escala, fondo del difractograma, anchura a media altura FWHM, posiciones atómicas, factores térmicos, factores de ocupación y orientación preferencial. La variación de estos parámetros supone la modificación del modelo. El proceso de refinamiento permite ajustar el diagrama calculado a los datos experimentales en un proceso iterativo que minimiza las diferencias existentes entre ellos. La calidad del ajuste se analiza con los denominados “factores residuales” descritos a continuación [4].

$$R_{BRAGG} \text{ (factor de Bragg)} = 100 \cdot \frac{\sum_i I_{obs,i}}{\sum_i I_{calc,i}}$$

$$R_{wp} \text{ (Weighted Profile factor)} = 100 \cdot \left\{ \frac{\sum_i [w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2]}{\sum_i [w_i (y_{obs,i})^2]} \right\}^{1/2}$$

$$R_{exp} \text{ (factor experimental)} = 100 \cdot \left\{ \frac{(n - p)}{\sum_i [w_i (y_{obs,i})^2]} \right\}^{1/2}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

siendo $I_{obs,i}$ la intensidad experimental en la reflexión i , $I_{calc,i}$ la intensidad calculada en la reflexión i , w el peso de cada punto experimental, $y_{obs,i}$ la intensidad experimental en el punto i , $y_{calc,i}$ la intensidad calculada en el punto i , n el número total de puntos experimentales y p el número de parámetros refinados.

El más significativo es el factor R_{wp} (residual de punto a punto pesado) cuyo valor óptimo se encuentra en el intervalo del 2-10%. El factor χ^2 expresa el acuerdo entre los datos experimentales y el modelo calculado, y es recomendable que su valor sea cercano a la unidad. La bondad de un ajuste se evalúa en función de los valores que adoptan todos estos factores de acuerdo.

Se ha hecho uso de los siguientes difractómetros de rayos-X en polvo:

a) Bruker D8, usando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con un monocromador primario de germanio y equipado con un detector sensible a la posición (PSD) MBraun PSD-50M. El equipo pertenece a la Universidad CEU San Pablo de Madrid (véase Fig. 2.1).

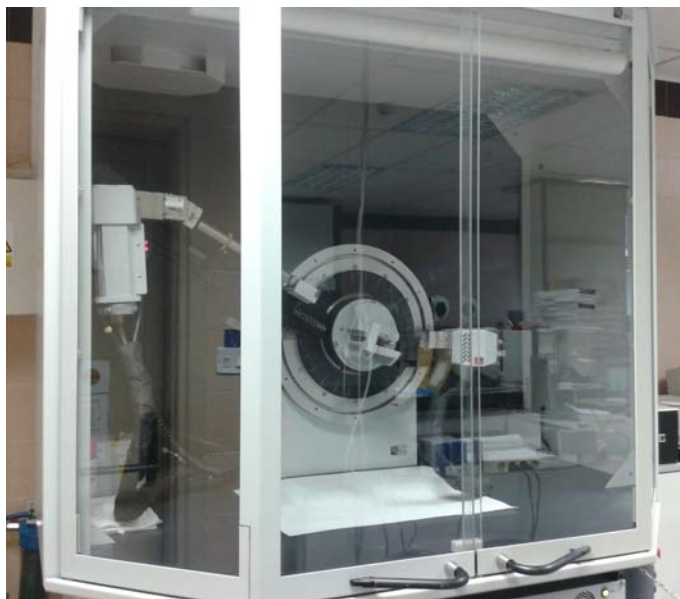


Fig 2.1. Difractómetro BRUKER D8.

b) Philips X'Pert MPD con un monocromador curvado de Cu y equipado con un detector miniproporcional, plataforma multipropósito, cambiador automático de muestras y doble goniómetro, que forman parte del CAI de DRX de la Universidad Complutense de Madrid (UCM)

Las muestras fueron preparadas en polvo sobre un porta-muestras de aluminio, vidrio o silicio dependiendo del equipo utilizado. Los datos fueron recogidos en un intervalo de $2\theta = 10\text{-}110^\circ$ para el sistema $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ y $2\theta = 20\text{-}140^\circ$ para el sistema $\text{M}_{2-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MgTiO}_{6-x/2}$, con un tamaño de paso de 0.019° (2θ) durante un total de 14 horas.

Los análisis estructurales se llevaron a cabo por el método Rietveld [5, 6] utilizando los programas FULLPROFF y WinPlotr [7-9] para visualizar los difractogramas de las muestras policristalinas obtenidas.

2.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido se usa para la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos permitiendo ver la forma, tamaño y la organización de sus partículas. Su funcionamiento consiste en un haz de electrones focalizado a lo largo y ancho de la superficie de una muestra efectuando un barrido. Un detector recoge estas señales que dan lugar a la imagen de dicha superficie o bien a su composición elemental. Las ventajas que tiene frente a otro tipo de técnicas, como puede ser la microscopía óptica, es la diferencia entre la longitud de onda del haz de luz y la de electrones lo cual permite obtener una mayor resolución y profundidad de campo. Los campos electromagnéticos que se utilizan como lentes, además, hacen que el haz de electrones no se desvíe.

Las principales prestaciones del microscopio electrónico de barrido son la alta resolución, excelente impresión tridimensional y la sencillez de preparación de las muestras.

Las señales que proporcionan mayor información son las que provienen de los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y los rayos-X [10] (Fig. 2.2). Los electrones primarios expulsan a los electrones de la muestra con los que interactúan. Cuando estos electrones están débilmente ligados se les denomina *electrones secundarios*. Éstos, producen una imagen impenetrable de la superficie. Sin embargo, cuando los electrones primarios interactúan con el core de un átomo, pueden ser dispersados en cualquier dirección dando lugar a los *electrones retrodispersados*. Éstos son más energéticos que los secundarios y pueden provenir de una mayor profundidad en la muestra. Sin embargo, no aportan tanta información topográfica ni la resolución de la imagen es tan buena como la de los electrones secundarios. El contraste de la imagen está determinado por el número atómico de los elementos de la muestra. Las zonas con menos número atómico se verán más oscuras que las zonas con mayor número atómico promedio. De esta manera se puede determinar la distribución de las diferentes fases presentes en el material. Así mismo, la resolución de las imágenes obtenidas depende de factores tales como el tamaño del haz de electrones, la cantidad de electrones secundarios o retrodispersados y de la relación señal/ruido.

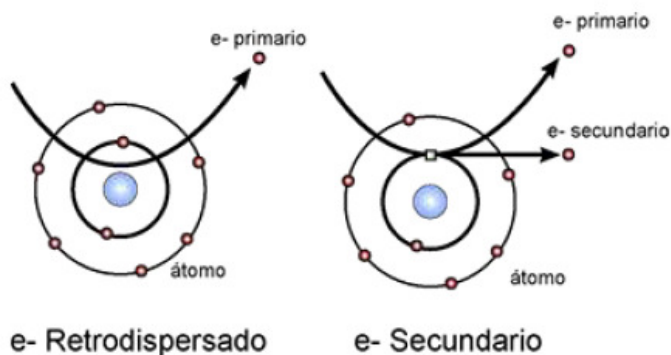


Fig. 2.2. Esquema del efecto básico de los electrones al chocar con la materia.

El tránsito de electrones se puede acompañar de una emisión de rayos-X. Cada elemento presenta un espectro propio de emisión de rayos-X, que se puede utilizar como señal analítica. Los rayos-X también pueden ser utilizados para formar mapas o perfiles de línea, que muestran la distribución elemental a lo largo de una línea sobre la superficie de la muestra.

La detección y medición de la energía perdida debida a la emisión de rayos-X permite el análisis elemental (Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos-X, EDS) el cual puede ofrecer un análisis cualitativo rápido o, con los patrones adecuados, un análisis cuantitativo de la composición elemental con una profundidad de muestreo de 1-2 μm .

Se ha hecho uso de los siguientes microscopios electrónicos de barrido:

a) JEOL JSM-6400 acoplado a un analizador EDS (Oxford Inca), que permite hacer estudios de composición puntuales o por regiones. Este equipo pertenece al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Para su estudio, los materiales se conformaron en forma de pastillas mediante su sinterización. Para evitar que se cargaran eléctricamente durante la observación, fue necesario recubrirlos de una fina capa de oro mediante la técnica de “sputtering”. Por otro lado, al llevar a cabo el análisis químico, las pastillas fueron recubiertas por evaporación de carbono (en lugar de oro, lo que evita interferencias de acoplamiento de señales con nuestros materiales)

b) FEI XL30 con un analizador EDAX que pertenecen a la Universidad CEU San Pablo de Madrid. En este caso, no hizo falta recubrir las muestras ya que todas las imágenes que se obtuvieron fueron a partir de los electrones retrodispersados.

2.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Esta técnica se utiliza para estudiar el comportamiento magnético de los compuestos y en algunas ocasiones, además, para analizar los estados de oxidación de los metales presentes. Para ello es necesario evaluar la susceptibilidad magnética (χ) [11-13].

Las medidas de magnetización (M) se han realizado en un magnetómetro tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) modelo MPMS-XL (*Magnetic Properties Measuring System*) que forma parte del CAI Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Tales medidas se han realizado entre 2 y 300 K, con un campo magnético (H) uniforme y constante de 0.1 T generado por un solenoide superconductor ($H_{\text{máx.}} = \pm 5$ T). Las muestras se enfriaron hasta 2 K en ausencia de campo magnético, posteriormente, una vez aplicado H , se calentaron hasta 300 K con una velocidad constante de 4 K/min y tomando datos cada 2 K. La susceptibilidad magnética molar (χ) se calcula mediante el cociente M/H , la cantidad de muestra medida y la masa molecular. Así mismo, el momento magnético efectivo, μ_{eff} , se define como:

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3k}{N_A} \right)^{1/2} (\chi T)^{1/2} = 2,828 \mu_B (\chi T)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Finalmente, se realiza la corrección diamagnética correspondiente [14, 15].

2.4. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA.

Los materiales cerámicos estudiados deben poseer una densidad relativa elevada para realizar una buena caracterización eléctrica mediante espectroscopia de impedancia. Si las muestras presentan porosidad alta, aparecen contribuciones en los espectros de impedancia diferentes del borde grano y del interior de grano, como el conocido como “constriction grain boundary” [16] que dificulta la interpretación de los espectros. En muchos casos la alta porosidad hace que no se puedan obtener valores reales de conductividad del interior del grano. Por tanto, es necesario que el polvo cerámico de partida pase por una serie de procesos para poder llevar a cabo una buena densificación:

- 1) Molienda mecánica: consiste en la fractura de los granos presentes en un material, mediante el choque continuo de éste con una serie de bolas de circona dentro de un contenedor, con el fin de aumentar la homogeneidad, reducir el tamaño de grano y facilitar la densificación de las muestras en el proceso de sinterización. Para ello se utilizó un molino de bolas planetario Fritsch Pulverisette 7, con contenedores de 20 cc de volumen y dos bolas de óxido de zirconio de unos 12 mm de diámetro, a una velocidad de 500 rpm en aire durante una hora a intervalos de 10 y 15 minutos.
- 2) Conformado de las muestras en verde: permite reducir la porosidad, densificar uniformemente y producir la geometría deseada. En nuestro caso se hizo uso de un aglutinante (disolución saturada de polivinilalcohol en agua al 4%, PVA) que aporta al material las propiedades mecánicas necesarias para conformarlo como pastilla o barra, y es eliminado al someterlo a la temperatura de sinterización.
- 3) Compactación de las muestras: se llevó a cabo mediante prensado uniaxial, aplicando una presión de $1\text{-}2\text{ tons/cm}^2$ durante 20 segundos, aproximadamente, utilizando troqueles de 8 y 13 mm de diámetro para pastillas y 14 mm de longitud para barras. En algunos casos, para la preparación de muestras de difícil compactación se hizo uso de una prensa isostática facilitada por la Universidad

Carlos III de Madrid, en la que el polvo se sometió a una presión de aproximadamente 2000 bares durante 6 minutos.

- 4) Sinterización: las pastillas en verde se sometieron a tratamiento isotérmico, a una temperatura de sinterización cercana a la de síntesis, bajo atmósfera controlada durante el tiempo de operación.

La densidad aparente o experimental de los compuestos alcanzada durante la sinterización se determinó mediante dos métodos:

1- Por medida directa de las dimensiones geométricas de la muestra. Para ello se utilizó un Micrómetro digital, Mitutoyo (0-25 mm, 0.001 mm)

2- Mediante el método Arquímedes con una balanza de precisión Sartorius (véase Fig. 2.3) equipada con una cesta suspendida en un brazo y con agua como medio líquido. Sirve, sobre todo, para muestras que no son regulares. En nuestro caso, además, presentan cierta porosidad superficial por lo que antes de sumergirlas en agua deben cubrirse con laca (RS-569-307). La densidad aparente se calcula mediante la ecuación:

$$\rho \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = M_a / [((M_b - M_c) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}) - ((M_b - M_a) / \rho_{\text{sellante}})] \quad (\text{Ec. 2.6})$$

siendo M_a la masa de la muestra sinterizada, M_b la masa de la muestra sinterizada y recubierta con laca, M_c la masa de la muestra sumergida en agua, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ la densidad del agua a la temperatura de ensayo y ρ_{sellante} la densidad de la laca (1.10 g/cm³)



Fig. 2.3. Balanza Sartorius (CPA224S).

2.4.1. REDUCCIÓN DE MATERIALES

Algunos compuestos se han preparado en condiciones reductoras con objeto de determinar el posible efecto que dicha reducción pueda ejercer en las características del material. Para ello se sometieron a una atmósfera de 5% H_2 /Ar dentro de un horno tubular y a una temperatura de 1123 K durante 24 horas. Más adelante se explicarán los diferentes métodos de preparación de muestras reducidas en función de la presión parcial de oxígeno que se pretende alcanzar.

2.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Uno de los objetivos de este trabajo es la determinación de los diferentes tipos de conductividad que presentan los compuestos obtenidos, para evaluar su posible uso como posibles electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido [17]. La caracterización eléctrica a diferentes presiones parciales es una herramienta indispensable en este tipo de estudios, pues proporcionan información acerca de los diferentes mecanismos de conducción que tienen lugar, dependiendo del tipo de portadores encontrados, además, nos ayuda a determinar el rango de estabilidad de los materiales al someterlos a distintas atmósferas de trabajo.

En un electrolito sólido de ión óxido, el mecanismo de conducción iónica es debido al movimiento a través de la red cristalina de vacantes de oxígeno, bien intrínsecas, bien generadas por dopado o sustitución aliovalente (extrínsecas) [18]. Los iones óxido pueden saltar desde un sitio de la red ocupado hasta una vacante adyacente a causa de los procesos de activación térmica, moverse entre posiciones intersticiales y/o moverse entre vacantes e intersticios. Por el contrario, la conducción electrónica en presencia de vacantes se debe a los huecos generados por eliminación de dichas vacantes a altas presiones parciales de oxígeno, o bien a los electrones introducidos en los procesos de reducción de alguno de los cationes y formación de nuevas vacantes.

La movilidad de los iones óxido depende directamente de la energía de activación y la temperatura y se puede relacionar con la conductividad mediante la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \cdot \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{Ec. 2.7})$$

siendo σ_0 el factor pre-exponencial, que depende del número de vacantes vecinas, distancia del salto, etc.; E_a la energía de activación, k_B la constante de Boltzman ($8.62 \cdot 10^{-5}$ eV/K) y T la temperatura absoluta.

La representación de $\log(\sigma T)$ vs. $1000/T$ nos sirve para obtener la E_a a través de su pendiente, teniendo en cuenta la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$\log(\sigma T) = \sigma_0' - (E_a/2.303 \cdot 1000 \cdot k_B) \cdot (1000/T) \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Cada material posee una conductividad eléctrica característica que se puede determinar conociendo la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Dependiendo de la geometría del material la conductividad se puede calcular en base a la ley de Ohm:

$$\sigma = 1/R \cdot (L/S) \quad (\text{Ec. 2.9})$$

siendo L el espesor de la muestra, S la superficie y R la resistencia eléctrica.

Por tanto se hace necesario determinar la resistencia eléctrica del material y para ello se ha empleado la espectroscopia de impedancia compleja y el método de cuatro puntas o de corriente continua.

2.5.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EI)

Este método es altamente indicado para la obtención de la conductividad de los materiales cerámicos conductores iónicos de O^{2-} o mixtos y permite identificar las distintas contribuciones a la conductividad total que existen en el propio material, a través de los diferentes procesos de transporte que en él se manifiestan. Consiste en la aplicación de un campo eléctrico alterno de frecuencia variable y amplitud muy pequeña sobre la muestra [19].

La impedancia se obtiene como el cociente entre el voltaje (V) y la corriente (I) del campo aplicado:

$$Z(\omega, t) = V(\omega, t) / I(\omega, t) \quad (\text{Ec. 2.10})$$

siendo ω la frecuencia angular de oscilación y t el tiempo.

El resultado de la impedancia será un número complejo que depende de la frecuencia:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (\text{Ec. 2.11})$$

La representación de la parte imaginaria de la impedancia $Z''(\omega)$ frente a la parte real $Z'(\omega)$, se conoce como diagramas de Nyquist. Estos diagramas representan mediante semicírculos las contribuciones resistivas (pérdida de energía, conductividad electrónica, barreras de potencial, etc) y capacitativas (acumulación de portadores de carga) de los diferentes procesos de conducción de carga de los materiales.

Cada uno de los procesos de transporte de la carga suele ser simulado como un circuito equivalente que permite separar la respuesta en diferentes partes relacionadas con los diferentes procesos. Consiste en construir mediante el uso de elementos pasivos como condensadores (C), resistencias (R) e inductancias (L), un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental [20-22].

En general, distintos circuitos equivalentes pueden ajustarse a un mismo espectro de impedancia. Sin embargo, en la práctica, los semicírculos se encuentran desplazados respecto del comportamiento ideal. Es por ello que para obtener los valores de capacidad y resistencia reales de cada uno de los procesos se introduzcan los llamados elementos de fase constante (CPE) (véase Fig. 2.4) que consideran una pseudocapacitancia (Q) relacionada con la resistencia y con la frecuencia [23].

$$Z_{\text{CPE}} = 1 / Q(i\omega)^n \quad (\text{Ec. 2.12})$$

En los casos reales, el exponente n posee valores en el intervalo $0 \leq n \leq 1$, mientras que el caso particular donde $n = 1$ corresponde a un condensador ideal.

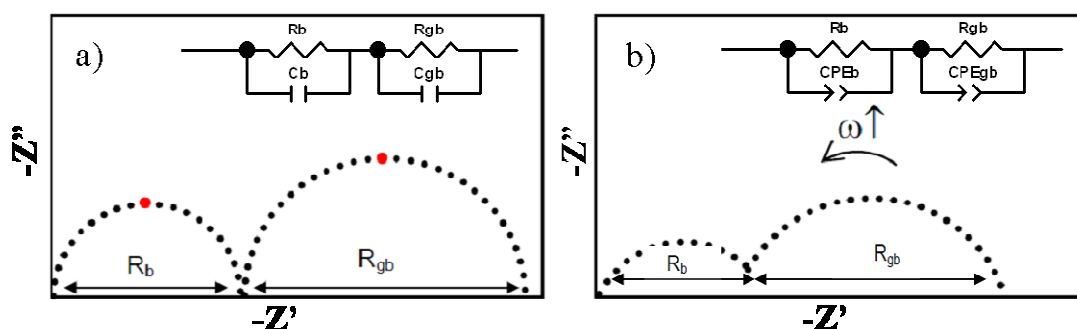


Fig. 2.4. Diagramas de Nyquist para muestras ideales policristalinas a) y reales b) con sus circuitos equivalentes.

La resistencia que se encuentran los portadores de carga en el límite de grano es diferente al interior de grano y tienen asociada una capacitancia diferente. Esto explica que en los espectros de impedancia aparezcan dos arcos, uno asociado al interior de grano y otro a la frontera de grano. En ciertos casos, además, aparecen a baja frecuencia otros procesos debidos a la difusión de los iones óxido y a los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito.

La resistencia de cada una de estas contribuciones se puede obtener a partir de la intersección de cada semicírculo con el eje real. Por su parte, la capacidad se puede determinar también a partir de las frecuencias de los máximos ($f_{\max}$) del espectro de impedancia según la expresión:

$$C = 1/(2\pi R f_{\max}) = (Q \cdot R)^{1/n} / R \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Para la interpretación de estos espectros de impedancia se eligió el modelo de Brick Layer, que supone todo el material formado por un tamaño de grano medio, en forma cúbica y considerando la conductividad en el interior de éste, la misma para todos los granos. Éstos se encuentran separados entre sí por una frontera de grano generalmente de mayor resistividad que la del interior del grano [16, 24, 25].

Según la teoría del condensador de placas plano-paralelas, la capacidad es directamente proporcional al área de las placas (A) e inversamente proporcional a la distancia entre ellas (L) según:

$$C = \epsilon' \cdot \epsilon_0 (A / L) \quad (\text{Ec. 2.14})$$

siendo ϵ' la permitividad del medio entre las placas y ϵ_0 la del vacío. Para materiales no ferroeléctricos y valores de $(L/A)=1\text{cm}^{-1}$, los valores de capacidad para el interior del grano se encuentran entorno a 10^{-12} Fcm^{-1} . A partir de este valor y asumiendo el modelo de Brick Layer, los valores de capacidad obtenidos para las fronteras de grano están entre 10^{-11} y $10^{-8}\text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Tabla 2.5) [26].

Tabla 2.5 Valores de capacidad para los diferentes procesos de transporte de carga de un material cerámico.

Proceso	Capacidad ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Interior de grano	10^{-12}
Fases secundarias	10^{-11}
Límite de grano	$10^{-8} - 10^{-11}$
Interfaz material/electrodo	$10^{-5} - 10^{-7}$
Reacciones electroquímicas	10^{-4}

El equipo utilizado en las medidas de impedancia realizadas es un Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA) Solartron 1260 conectado a una interfaz dieléctrica 1296. El analizador de impedancias va conectado a través de una tarjeta de adquisición de datos GPIB con un ordenador. Las medidas se han llevado a cabo en un rango de frecuencias de 1 MHz a 0.1 Hz y con una perturbación AC de 100 mV y en un rango de temperaturas de 1100 K hasta temperatura ambiente. Los datos recogidos fueron analizados mediante el software Zview 2.9.

Celda de impedancia

En esta Memoria se ha hecho uso de dos tipos de celdas para llevar a cabo las medidas de impedancia compleja en función de la geometría de los compuestos sinterizados.

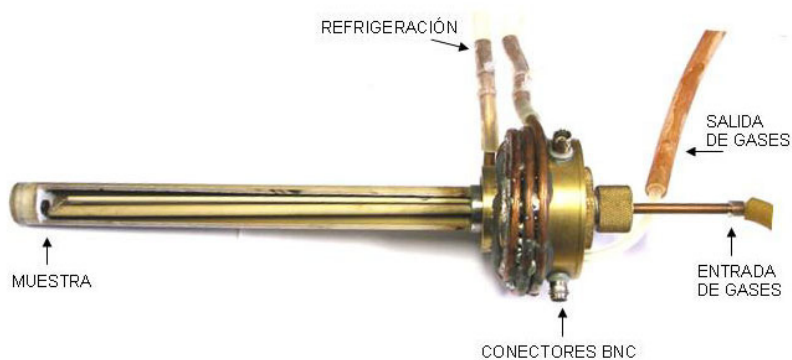


Fig. 2.5. Celda de impedancia utilizada para pastillas.

La celda empleada para las muestras en forma de pastilla, está formada por un cuerpo de alúmina y una cabeza de latón dotada de un termopar tipo K como se muestra en la Figura 2.5. La celda puede estar recubierta por una camisa de cuarzo que permite trabajar en atmósferas controladas. A las pastillas de entre 8-13 mm de diámetro, se les aplica una pintura de platino por ambas caras que actúa como electrodos.



Fig. 2.6. a) Celda utilizada para barras. b) Equipo de medidas de impedancia.

La celda empleada para las muestras en forma de barra es la misma que la utilizada para las medidas de conductividad en DC que se explicará más adelante. Consta básicamente de dos tubos, el sensor de oxígeno (tubo de YSZ) y un tubo de alúmina en la parte exterior donde se encuentran las conexiones eléctricas y el sensor de temperatura. Esta celda también se puede cubrir con un tubo de alúmina cerrado en su extremo para trabajar en atmósferas controladas como se observa en la Figura 2.6a. Las

muestras en barra de 14 mm de longitud aproximada se colocan cerca del sensor en la parte superior de la celda.

2.5.2. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD A PRESIÓN VARIABLE DE OXÍGENO

Se han llevado a cabo medidas de conductividad de los materiales mediante el método de 4-puntas, bajo una corriente continua, a una temperatura determinada y variando la presión parcial de oxígeno pO_2 con el fin de valorar la participación de conductividad iónica y/o mixta. Para ello la medida debe complementarse con una identificación de los defectos cristalinos que puedan formarse y destruirse en función de la temperatura y de la pO_2 [27, 28].

La notación de Kröger-Vink [29, 30] es la más utilizada para describir los defectos cristalinos en términos de sitios de red, posiciones intersticiales, vacantes, electrones, huecos, etc, cuya notación a modo de resumen se describe en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Notación de Kröger-Vink para defectos más comunes en óxidos MO con M^{2+} y O^{2-} .

Tipo de defecto	Notación
Oxígeno en una posición de la red	O_o^x
Vacante catiónica en sitio M^{2+}	V_M''
Vacante en sitio O^{2-}	$V_o^{..}$
Ion en una posición de la red	N_M^x
Ion oxígeno intersticial	O_i''
Ion L^{n+1} en la posición M^n	L_M^α
Electrón libre	e'
Hueco libre	$h\cdot$

De esta manera se puede representar la creación/eliminación de pares de electrones-huecos, generados en las bandas de conducción y valencia, como:



Este tipo de medidas de variación de la conductividad con la presión parcial de oxígeno es uno de los más utilizados para saber si un material presenta conductividad mayoritariamente iónica o electrónica y de qué tipo. Si la conductividad es independiente de la pO_2 , el material será un conductor predominantemente iónico, mientras que si la conductividad varía en función de la pO_2 , el material presentará una contribución electrónica *tipo-n* o *tipo-p* dependiendo de los portadores de carga electrónicos.

Un mismo material puede presentar ambas contribuciones dependiendo del rango de pO_2 en el que se observe (conductor mixto iónico-electrónico). A presiones parciales de oxígeno elevadas, el oxígeno puede incorporarse en la red y ocupar las vacantes de oxígeno. Esto hace que se produzcan huecos en la banda de conducción del material según la siguiente ecuación:



la constante de equilibrio vendrá dada por:

$$K_{ox} = \frac{p^2 \cdot [O_o^x]}{[V_o^{\cdot\cdot}] \cdot pO_2^{1/2}} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

de donde se deriva que $[h^{\cdot}] = p$ siendo $p \propto pO_2^{1/4}$.

A presiones de oxígeno bajas, los iones O^{2-} pueden abandonar su sitio en la red, creándose electrones en la banda de valencia y vacantes de oxígeno para compensar la carga según la siguiente ecuación:



La constante en este caso será:

$$K_{red} = \frac{[V_o^{\cdot\cdot}] \cdot n^2 \cdot pO_2^{1/2}}{[O_o^x]} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

donde $n = [e']$ representa la concentración de electrones libres.

En el presente trabajo se ha sustituido un catión del óxido por otro catión aliovalente. Es por ello que para conservar la neutralidad del cristal se creen vacantes extrínsecas dando lugar a una nueva estequiometría. En condiciones ligeramente reductoras, la concentración de vacantes viene dada por la suma de las vacantes extrínsecas introducidas por el dopante y por la pérdida de oxígeno en la red (δ) según la Ec. 2.20.

$$[V_o^{\cdot\cdot}] = \frac{x}{2} + \delta \quad (\text{Ec. 2.20})$$

De esta manera la concentración de electrones que se crea por la pérdida de oxígeno está relacionada por:

$$n = 2\delta \quad (\text{Ec. 2.21})$$

Sustituyendo estos valores en la Ec. 2.19 obtenemos una nueva expresión para la constante:

$$K_{red} = \frac{(x/2 + \delta)(2\delta)^2 \cdot pO_2^{1/2}}{[O_o^x]} \quad (\text{Ec. 2.22})$$

Si la concentración de vacantes extrínsecas es mucho mayor que la pérdida de estequiometría del oxígeno ($x/2 \gg \delta$), la ecuación anterior se reduce a:

$$K_{red} = \frac{(x/2)(2\delta)^2 \cdot pO_2^{1/2}}{[O_o^x]} \Rightarrow \delta \propto pO_2^{-1/4} \quad (\text{Ec. 2.23})$$

Si la concentración de vacantes extrínsecas es menor que la pérdida de estequiometría del oxígeno ($x/2 < \delta$), entonces:

$$K_{red} = \frac{4\delta^3 \cdot pO_2^{1/2}}{[O_o^x]} \Rightarrow \delta \propto pO_2^{-1/6} \quad (\text{Ec. 2.24})$$

Suponiendo que la conductividad iónica es independiente de la pO_2 , la conductividad total se puede escribir como:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_p^o (pO_2)^n + \sigma_n^o (pO_2)^{-m} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

siendo σ_i la conductividad iónica, σ_p^0 y σ_n^0 la conductividad *tipo-p* y *tipo-n* respectivamente a una presión parcial de oxígeno de 1 atm.

Las muestras caracterizadas mediante esta técnica se han preparado en forma de barra pintando sus extremos con platino. Se colocan cuatro hilos, también de Pt, separados entre sí, dos en los extremos y dos en el centro de la barra. Para llevar a cabo este experimento se ha hecho uso de dos tipos de celdas diferentes.

Celda de pO_2

La celda empleada en la “Division for Energy Conversion and Storage” de la Universidad Técnica de Dinamarca consiste en un tubo de alúmina en cuyo extremo se coloca la muestra y dentro del cual se encuentran las conexiones eléctricas para las medidas en cuatro puntas (véase Fig. 2.7). La celda se calienta en un horno tubular sellado a la temperatura deseada. Dentro de éste se encuentra un tubo de YSZ que actúa como sensor de oxígeno. La fuente de corriente utilizada fue Keithley 197. Las presiones parciales de oxígeno fueron variándose manualmente mediante controladores de flujo másico haciendo pasar el caudal de los gases (O_2 , O_2/N_2 , H_2/N_2 , H_2) a través de un burbujeo constante de agua. El voltaje creado entre los contactos de platino debido a esta variación fue medido por un voltímetro Keithley 2700 y transformado a valores de pO_2 utilizando la ecuación de Nernst:

$$pO_2 = pO_{2ref} \cdot \exp\left(\frac{4FV}{R_g T}\right) \quad (\text{Ec. 2.26})$$

donde pO_{2ref} es la presión parcial de oxígeno del aire (0.21 atm), F es la constante de Faraday, V el voltaje, R_g la constante universal de los gases y T la temperatura (K).

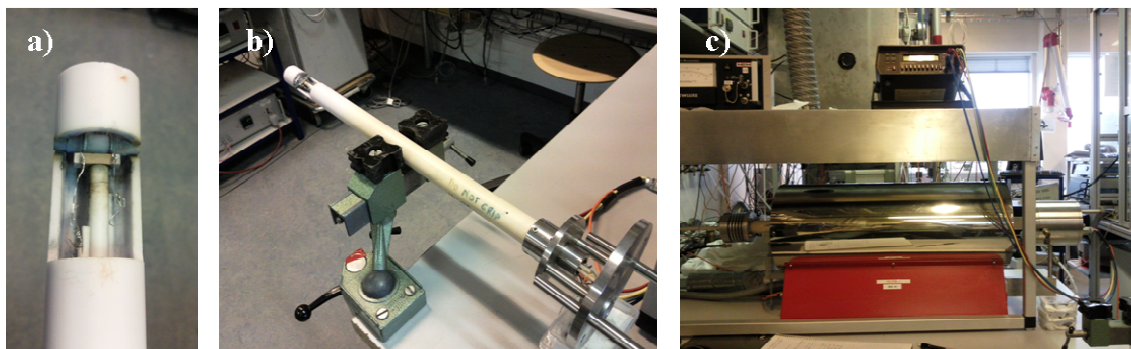


Fig. 2.7. a) b) y c) Imágenes de la celda de pO_2 y sistema de medidas de la Universidad Técnica de Dinamarca.

La celda utilizada en la Universidad CEU San Pablo de Madrid es la misma que la descrita ya en el apartado 2.5.1. La camisa que recubre la celda también es de alúmina y se coloca en el centro del horno tubular. Para llevar a cabo las medidas, la muestra fue reducida a una temperatura determinada, haciéndole pasar un caudal constante de 5% H_2/Ar hasta que no se observó variación de la conductividad transcurrido cierto tiempo, momento en el cual se cierra la entrada del gas y se procede a la toma de datos del proceso de reoxidación. La fuente de corriente empleada fue Yokogawa 7651 usando un multímetro de varios canales Keithley 2700-7700 para la lectura del voltaje.

El tratamiento de datos se llevó a cabo gracias a una interfase de programación con base en Labview 8.0, desarrollado en el laboratorio de la Universidad CEU San Pablo. Este tipo de sistemas de medidas de variación continua y medidas de la pO_2 , solo proporcionan resultados adecuados a presiones parciales de oxígeno muy bajas o muy altas, mientras que a presiones intermedias entre 10^{-13} y 10^{-5} el sistema no se encuentra en equilibrio y los resultados no pueden ser tenidos en consideración.

2.5.3. TÉCNICA DE POLARIZACIÓN DE ELECTRODOS (ION BLOCKING)

El método se basa en la aplicación de un potencial continuo (polarización) a un electrolito denso ($\geq 90\%$) con uno de los electrodos en contacto con el aire. El otro electrodo se bloquea físicamente con un material sellante para evitar la entrada de oxígeno; en estas condiciones solo los electrones y huecos pueden circular a través del electrolito, al suprimirse la contribución iónica [31]. De esta manera se pueden obtener valores de conductividad electrónica de *tipo-n* y *tipo-p*.

Para obtener la conductividad electrónica a partir de las curvas de polarización I_e - V obtenidas mediante esta técnica se utiliza la aproximación de Hebb y Wagner [32-34] que relaciona la corriente electrónica, I_e , con la conductividad *tipo-n* y *tipo-p*, el potencial de polarización V_s y la temperatura mediante la siguiente expresión:

$$I_e = \frac{S \cdot R_g \cdot T}{L \cdot F} \left\{ \sigma_p^* \left[1 - \exp\left(-\frac{F \cdot V}{R_g \cdot T}\right) \right] + \sigma_n^* \left[\exp\left(\frac{F \cdot V}{R_g \cdot T}\right) - 1 \right] \right\} \quad (\text{Ec. 2.27})$$

siendo S el área superficial de la muestra, R_g la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta, L la longitud entre electrodos o el espesor de la muestra, F la constante de Faraday, σ_p^* y σ_n^* la conductividad de huecos y electrones a la presión parcial de oxígeno del electrodo reversible (aire) y V la diferencia de potencial a ambos lados de la muestra.

Sin embargo, la expresión generalmente más usada para obtener la dependencia de la conductividad electrónica con la pO_2 es:

$$\sigma_e = \frac{L}{S} \left(\frac{dI_e}{dV_s} \right)_{T=cte} \quad (\text{Ec. 2.28})$$

Las muestras se preparan en forma de pastilla densa ($\geq 90\%$), se pintan por ambos lados y se pegan cuatro hilos de platino para hacer las conexiones eléctricas, dos en cada cara de la muestra. Después se montan sobre una pastilla de alúmina muy densa que actúa como electrodo bloqueante y se sella mediante un vidrio cerámico de alta temperatura (Pirex VTR-100) como se observa en la Figura 2.8a.

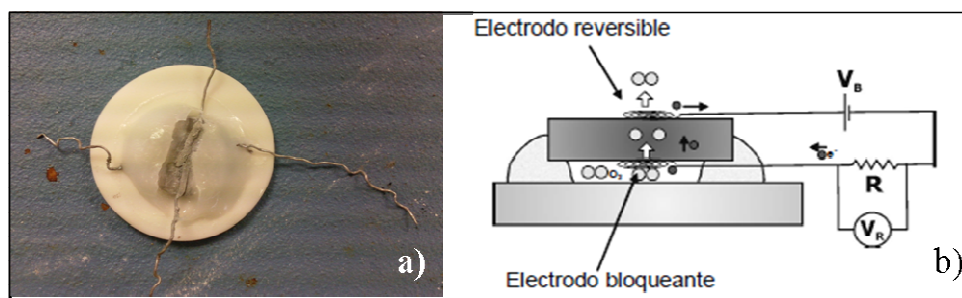


Fig 2.8. a) *Muestra preparada para ion blocking.* b) *Esquema de las conexiones eléctricas entre electrodos.*

Por dos de los hilos de platino conectados en caras opuestas de la muestra se aplica el potencial de polarización V_B en continuo utilizando una resistencia auxiliar en serie entre la fuente y la celda, (ver Fig. 2.8b) cuyo valor es conocido y que nos permitirá obtener el valor de corriente que circula a través de la pastilla. Por los otros dos contactos se mide la polarización real sobre la pastilla V_S . En materiales con componente iónica elevada, cuanto más alta sea la corriente eléctrica aplicada, mayor será la diferencia entre el potencial aplicado y al polarización real.

Cuando el electrodo interior se somete a una polarización catódica a través de una fuente DC externa, éste se convierte en un electrodo bloqueante para la entrada de oxígeno en la cámara, de forma que cuando se alcanza las condiciones de equilibrio con el potencial aplicado, no se producirá movimiento de los iones O^{2-} a través de la muestra.

El electrodo exterior se encuentra en contacto con el aire a la presión ambiente, y el experimento se realiza aplicando diferentes señales de voltaje con el electrodo interior bajo polarización catódica y esperando a alcanzar en cada caso las condiciones de equilibrio.

Cuando la contribución iónica es pequeña comparada con la electrónica, es necesario el uso de otras técnicas para determinar los números de transporte, t (ion blocking, fuerza electromotriz, permeabilidad, etc.) [32, 35-37].

Celda de ion blocking

Fig. 2.9. *Celda de ion blocking.*

La celda de ion blocking se calienta lentamente en un horno tubular (Fig. 2.9) hasta la temperatura de trabajo para que el vidrio selle adecuadamente y poder así garantizar que los valores de pO_2 derivados de la aplicación de la ecuación de Nernst a los voltajes dados correspondan con el de la muestra. La fuente del potencial de polarización utilizada fue Yokogawa 7651 en un rango de 25 mV a 3 V con un multímetro de varios canales de entrada Keithley 2700-7700 para determinar la corriente electrónica que pasa por la resistencia externa, V_R/R , y el potencial de polarización en la pastilla, V_S .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. West, A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*. 1998: ed. John Wiley & Sons.
2. Pechini, M.P., *US. Patent 3330697*. 1967.
3. Bragg, W.L., *Inorganic crystals*. Journal of the Franklin Institute, 1925. **199**(6): p. 761-772.
4. Will, G., *Powder diffraction : the Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. 2006: ed. Springer. 1-1 online resource (ix, 224 p.).
5. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**: p. 65-71.
6. Rietveld, H., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 1967. **22**(1): p. 151-152.
7. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
8. Roisnel, T. and J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis*. MATERIALS SCIENCE FORUM, 2000. **378-381**(1): p. 118-123.
9. Jouanneaux, A., *WinMProf: Visual Rietveld Software*. MATERIALS SCIENCE FORUM, 2001. **378-381**: p. 112-117.
10. Goldstein, J.I., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 2007: ed. Springer.
11. Stefanita, C.-G., *Magnetism : basics and applications*. 2012: ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1-1 online resource (xxiii, 334 p.).
12. Tumanski, S., *Handbook of magnetic measurements*. 2011: ed. Taylor & Francis. 1-xiv, 390 s.
13. Coey, J.M.D. and Ebrary, *Magnetism and magnetic materials*. 2010: ed. Cambridge University Press.
14. Bain, G.A. and J.F. Berry, *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*. Journal of Chemical Education, 2008. **85**(4): p. 532.
15. Figgis Brian N., H.M.A., *Ligand field theory and its applications*. Wiley-VCH ed. 2000.

16. Fleig, J., *The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances*. Solid State Ionics, 2000. **131**(1–2): p. 117-127.
17. Orlovskaya, N., et al., *Mixed ionic electronic conducting perovskites for advanced energy systems*. 2004, Dordrecht: Kluwer. 1-xii, 314 s.
18. Tilley, R.J.D., *Defects in solids*. 2008: ed. John Wiley & Sons.
19. MacDonald, J.R., *Impedance spectroscopy / Emphasizing solid materials and systems*. 1987: ed. John Wiley & sons.
20. Bauerle, J.E., *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**(12): p. 2657-2670.
21. Boukamp, B.A., *A package for impedance/admittance data analysis*. Solid State Ionics, 1986. **18–19, Part 1**(0): p. 136-140.
22. Macdonald, J.R. and L.D. Potter Jr, *A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations*. Solid State Ionics, 1987. **24**(1): p. 61-79.
23. Cole, K.S. and R.H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*. The Journal of Chemical Physics, 1941. **9**(4): p. 341-351.
24. Fleig, J. and J. Maier, *A Finite Element Study on the Grain Boundary Impedance of Different Microstructures*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(6): p. 2081-2089.
25. Fleig, J., et al., *Inhomogeneous current distributions at grain boundaries and electrodes and their impact on the impedance*. Solid State Ionics, 1998. **113–115**(0): p. 739-747.
26. Irvine, J.T.S., D.C. Sinclair, and A.R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*. Advanced Materials, 1990. **2**(3): p. 132-138.
27. Jamnik, J., *Ionic Conductivity and Storage Effects as Predicted by Core-Space Charge Model of Confined System*. Proceedings of the 26th Risoe International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry, 2005: p. 15-22.
28. Maier, J., *Ionic conduction in space charge regions*. Progress in Solid State Chemistry, 1995. **23**(3): p. 171-263.
29. Kröger, F.A., *The role of imperfection chemistry in the characterization of materials*. Materials Research Bulletin, 1967. **2**(2): p. 203-216.
30. Kröger, F.A. and H.J. Vink, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, in *Solid State Physics*, S. Frederick and T. David, Editors. 1956, Academic Press. p. 307-435.

31. Zipprich, W. and H.D. Wiemhöfer, *Measurement of ionic conductivity in mixed conducting compounds using solid electrolyte microcontacts*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1–4): p. 699-707.
32. Hebb, M.H., *Electrical Conductivity of Silver Sulfide*. The Journal of Chemical Physics, 1952. **20**(1): p. 185-190.
33. Wagner, C., *International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics - Proceedings of the 7th. Meeting*. 1957: ed. Butterworths. p. 409.
34. Yokota, I., *On the theory of mixed conduction with special reference to the conduction in silver sulfide group semiconductors*. Journal of the Physical Society of Japan, 1961. **16**(11): p. 2213-2223.
35. Bentzer, H.K., N. Bonanos, and J.W. Phair, *EMF measurements on mixed protonic/electronic conductors for hydrogen membrane applications*. Solid State Ionics, 2010. **181**(3–4): p. 249-255.
36. Näfe, H., *Transference number of a solid electrolyte, electrode polarization and the “modified emf method”*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(24): p. 9004-9010.
37. Liu, M. and H. Hu, *Effect of Interfacial Resistance on Determination of Transport Properties of Mixed-Conducting Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(6): p. L109-L112.

Capítulo 3. Sistema Sr_2MNbO_6 y sus derivados sustituídos.

En este capítulo se presenta el estudio de perovskitas dobles Sr_2MNbO_6 y sus derivados sustituidos de Ti, $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$, siendo M un catión trivalente: Nd^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} y Lu^{3+} . Este tipo de compuestos, despiertan en general, gran interés debido a las diversas propiedades físicas que pueden exhibir gracias a la variedad de cambios estructurales que admiten. En este trabajo se han estudiado los efectos que la sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} , hasta un grado de sustitución de $x \leq 0.2$, causan en los procesos de conducción de carga. Cabe destacar que, en las síntesis realizadas de compuestos no sustituidos, solo la de $\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$ presenta impurezas; mientras que en los sustituidos con titanio, únicamente se obtienen muestras monofásicas para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($x = 0-0.15$) y $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($x = 0-0.2$).

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El primer análisis estructural de estos compuestos policristalinos se ha realizado mediante difracción de rayos-X en polvo. A continuación se muestran los diagramas obtenidos (Fig 3.1-3.3, 3.5, 3.6, 3.8-3.12). Los datos de intensidad experimentales han sido refinados mediante el método Rietveld usando el programa FullProf [1] y utilizando los patrones ya descritos en la literatura para estructuras tipo Sr_2MNbO_6 (M: Y, La-Lu) [2-4]. Las reflexiones recogidas corresponden a materiales cristalinos mayoritariamente monofásicos que pueden ser indexadas según el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$.

Todos los difractogramas presentados en esta Memoria reflejan las intensidades observadas como círculos rojos y las calculadas con línea continua en negro; las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial (líneas verticales en verde) y el difractograma diferencia entre el observado y el calculado (línea continua en azul).

3.1.1.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$

En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan los diagramas de difracción para las muestras de $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$, $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$. Los resultados

Tabla 3.1. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$.

Átomo	Sr	Eu	Nb	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2a	2b	4e	4e	4e
x/a	-0.005(2)	0.0	0.0	0.075(4)	0.235(6)	0.293(5)
y/b	0.4654(6)	0.0	0.0	0.0378(4)	0.308(5)	0.757(5)
z/c	0.2521(9)	0.0	0.5	0.261(4)	-0.034(5)	-0.063(4)
Occ.	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00

Grupo espacial: P₂/n (#14)

a (Å) = 5.8438(2)
b (Å) = 5.9255(2)
c (Å) = 8.3072(3)
β (°) = 90.216(2)

V (Å³) = 287.65(2)

R_{wp} = 5.14%
R_{exp} = 4.96%
R_B = 3.10%
χ² = 1.08

Composición : Sr_{1.998(6)}Eu_{1.010(6)}Nb_{0.998(4)}O_{6-δ}

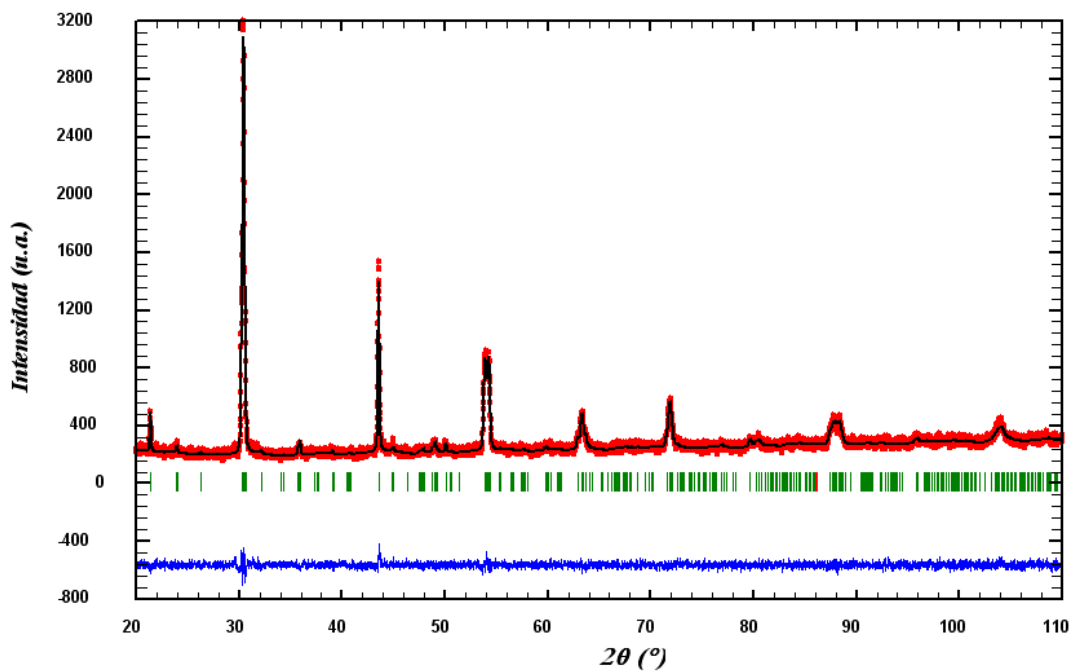


Fig. 3.2. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.2. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 3.2. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$

Átomo	Sr	Eu	Nb	Ti	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2a	2b	2b	4e	4e	4e
x/a	-0.002(3)	0.0	0.0	0.0	0.093(5)	0.236(7)	0.286(5)
y/b	0.4701(6)	0.0	0.0	0.0	0.036(5)	0.303(7)	0.773(6)
z/c	0.251(1)	0.0	0.5	0.5	0.269(7)	0.021(6)	-0.084(5)
Occ.	1.00	0.50	0.459(6)	0.041(6)	1.00	1.00	1.00

Grupo espacial: $\text{P2}_1/\text{n}$ (#14)

a (Å) = 5.8385(3)

b (Å) = 5.9028(3)

c (Å) = 8.2956(5)

β (deg) = 90.198(4)

V (Å³) = 285.89(3)

R_{wp} = 6.33%

R_{exp} = 6.01%

R_{B} = 5.57%

χ^2 = 1.11

Composición : $\text{Sr}_{2.044(6)}\text{Eu}_{0.980(4)}\text{Nb}_{0.92(1)}\text{Ti}_{0.08(1)}\text{O}_{6-\delta}$

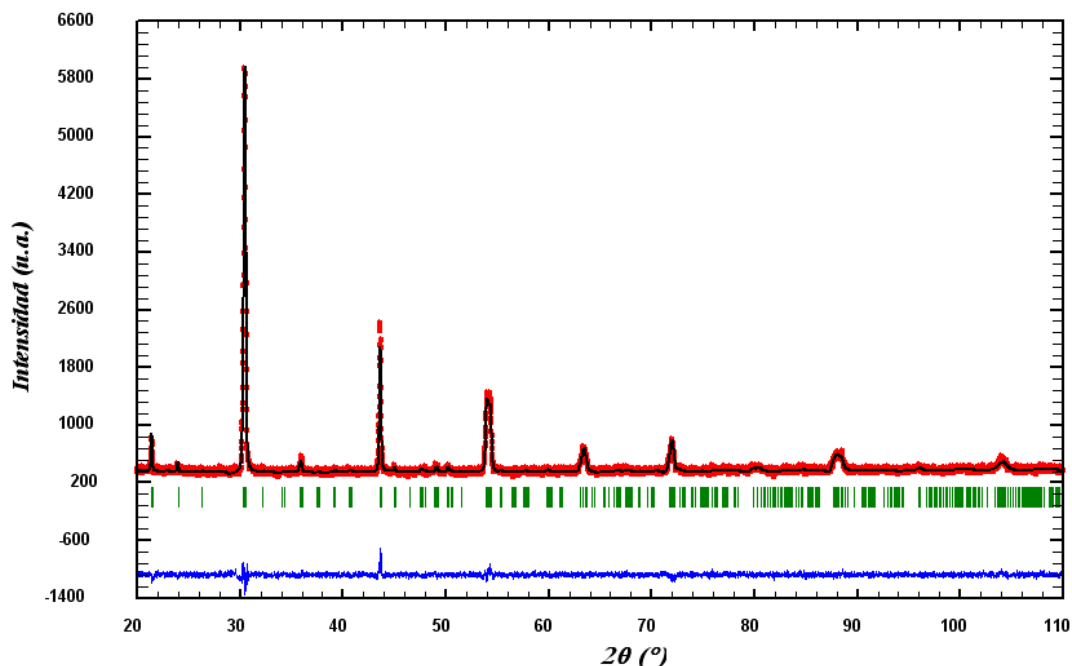


Fig. 3.3. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.3. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 3.3. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$

Átomo	Sr	Eu	Nb	Ti	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2a	2b	2b	4e	4e	4e
x/a	-0.002(3)	0.0	0.0	0.0	0.131(6)	0.325(7)	0.245(7)
y/b	0.4712(8)	0.0	0.0	0.0	0.070(5)	0.308(7)	0.747(8)
z/c	0.253(1)	0.0	0.5	0.5	0.261(7)	0.024(6)	-0.057(5)
Occ.	1.00	0.50	0.432(5)	0.068(5)	1.00	1.00	1.00
Grupo espacial: P2 ₁ /n (#14)							
a (Å) = 5.8383(3)		b (Å) = 5.8973(4)		c (Å) = 8.2895(5)		β (°) = 90.193(4)	
V (Å ³) = 285.05(2)							
R _{wp} = 5.60%		R _{exp} = 4.97%		R _B = 5.37%		χ ² = 1.38	
Composición : Sr _{2.014(6)} Eu _{0.962(2)} Nb _{0.848(8)} Ti _{0.152(8)} O _{6-δ}							

La evolución de los parámetros de celda y el volumen en función del contenido de Ti de toda la serie $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ vienen reflejados en la Figura 3.4. Puede observarse que el volumen de celda decrece a medida que aumenta el valor de x en $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$, debido al menor tamaño de los iones de Ti^{4+} en comparación con los de Nb^{5+} ($r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605\text{Å}$, $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.64\text{Å}$) [5]. Ésto es un indicio más de que la sustitución del Nb^{5+} por Ti^{4+} efectivamente tiene lugar. Sin embargo, la tendencia lineal

que cabe esperar para una solución sólida ideal se observa únicamente para grados de sustitución bajos. La desviación de la linealidad para $x > 0.15$ sugiere que el máximo de solubilidad de TiO_2 en $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ se alcanza alrededor de este valor y justifica que la segregación de otras fases se haya observado en los intentos de más altos grados de sustitución aliovalente.

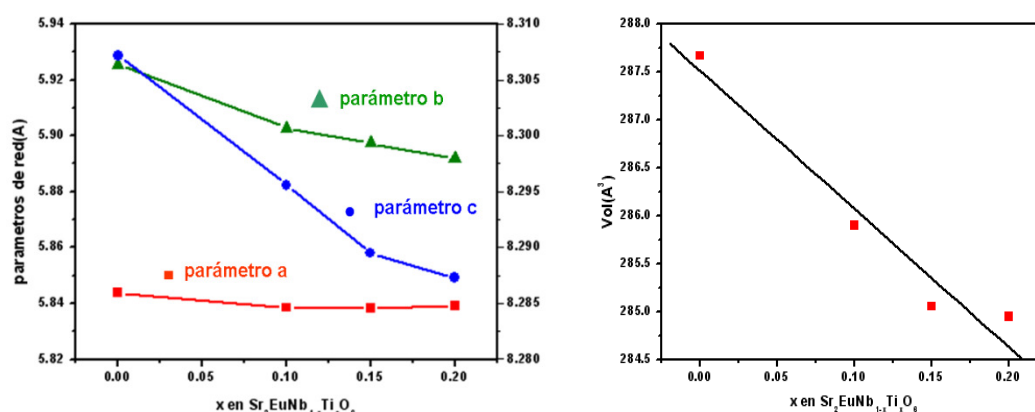


Fig. 3.4. Variación de los parámetros de red de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ y su volumen en función del contenido en Ti.

En este sentido, puede también observarse en las Tablas 3.2 y 3.3 que las cantidades de Ti^{4+} obtenidas tras los refinamientos son concordantes con la composición nominal para grados de sustitución bajos ($x \leq 0.15$) mientras que para $x = 0.20$ la composición real refinada tiene un valor más bajo que el nominal y próximo a 0.15 ($x = 0.16(2)$) (ver Tabla A.1. del anexo).

3.1.1.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$

Los diagramas de difracción de rayos X refinados mostrados en las Fig. 3.5, 3.6 y 3.7 para las composiciones $x = 0, 0.1$ y 0.2 , confirman la presencia de una única fase perteneciente al sistema monoclínico $\text{P2}_1/\text{n}$. Los datos recogidos en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6, corresponden al modelo estructural con su correspondiente composición nominal.

Hay que hacer notar que el Lu^{3+} es el ion más pequeño que se ha utilizado en este sistema. Su reducido tamaño ($r_{\text{VI}}(\text{Lu}^{3+}) = 0.861 \text{ \AA}$), respecto del Eu^{3+} ($r_{\text{VI}}(\text{Eu}^{3+}) = 0.947 \text{ \AA}$), es posible que favorezca un mejor acomodo de iones Ti^{4+} en posiciones de Nb^{5+} ya que en este caso se han obtenido compuestos puros de hasta un grado de

sustitución de $x = 0.2$ (Fig. 3.7). Sin embargo, la síntesis de compuestos con un grado mayor de sustitución ($x = 0.3$) dio como resultado la formación de una fase secundaria (Fig. A.2); así pues, no fueron probados grados de sustitución más altos.

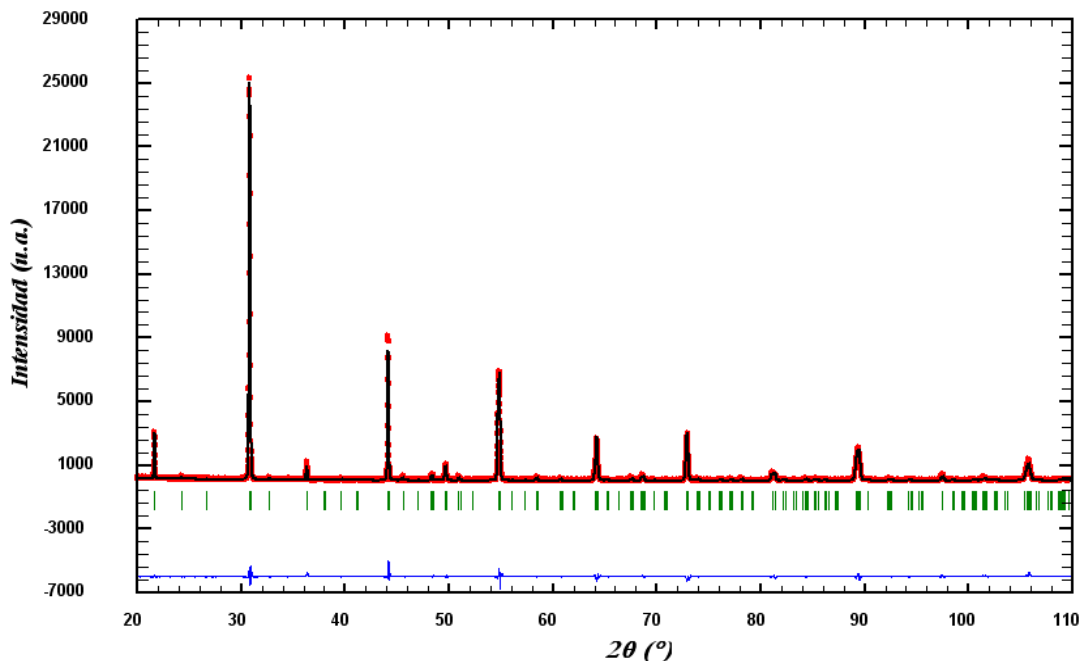


Fig. 3.5. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.4. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 3.4. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de $\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$.

Átomo	Sr	Lu	Nb	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	-0.0023(7)	0.5	0.0	0.276(4)	0.289(4)	0.931(4)
y/b	-0.0202(3)	0.0	0.5	0.320(4)	0.272(3)	0.486(2)
z/c	0.7510(7)	0.0	0.0	0.970(2)	0.549(3)	0.756(2)
Occ.	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00

Grupo espacial: $P2_1/n$ (#14)

a (Å) = 5.7951(2) **b** (Å) = 5.7974(2) **c** (Å) = 8.1989(3) **β** (°) = 90.221(2)

V (Å³) = 275.340(7)

R_{wp} = 10.6%

R_{exp} = 7.01%

R_B = 3.32%

χ² = 1.76

Composición : $\text{Sr}_{1.990(2)}\text{Lu}_{1.004(0)}\text{Nb}_{0.996(2)}\text{O}_{6-\delta}$

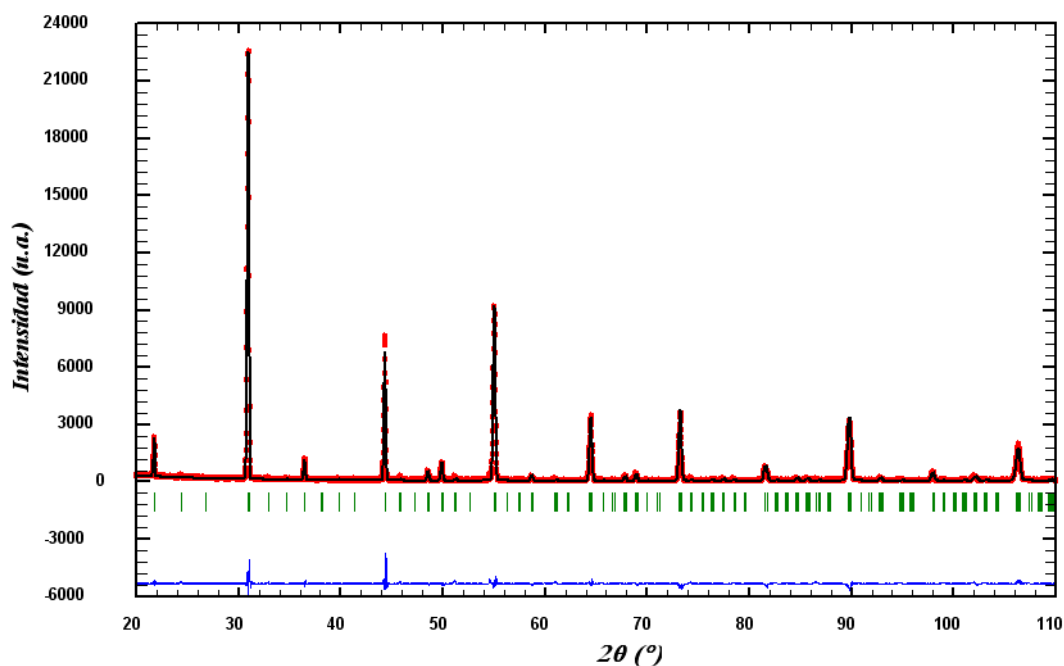


Fig. 3.6. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.5. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 3.5. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$

Átomo	Sr	Lu	Nb	Ti	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	2c	4e	4e	4e
x/a	0.0010(7)	0.5	0.0	0.0	0.316(4)	0.291(4)	0.003(4)
y/b	0.0166(3)	0.0	0.5	0.5	0.337(4)	0.268(4)	0.491(2)
z/c	0.7479(6)	0.0	0.0	0.0	0.948(3)	0.550(3)	0.755(2)
Occ.	1.00	0.50	0.449(3)	0.051(3)	1.00	1.00	1.00

Grupo espacial: P2 ₁ /n (#14)			
a (Å) = 5.7845(2)	b (Å) = 5.7666(2)	c (Å) = 8.1618(3)	β (°) = 90.048(2)
V (Å ³) = 272.294(6)			
R_{wp} = 12.7%	R_{exp} = 6.55%	R_B = 5.96%	χ² = 3.77

Composición : Sr _{2.034(4)} Lu _{0.99(0)} Nb _{0.944(4)} Ti _{0.056(4)} O _{6-δ}
--

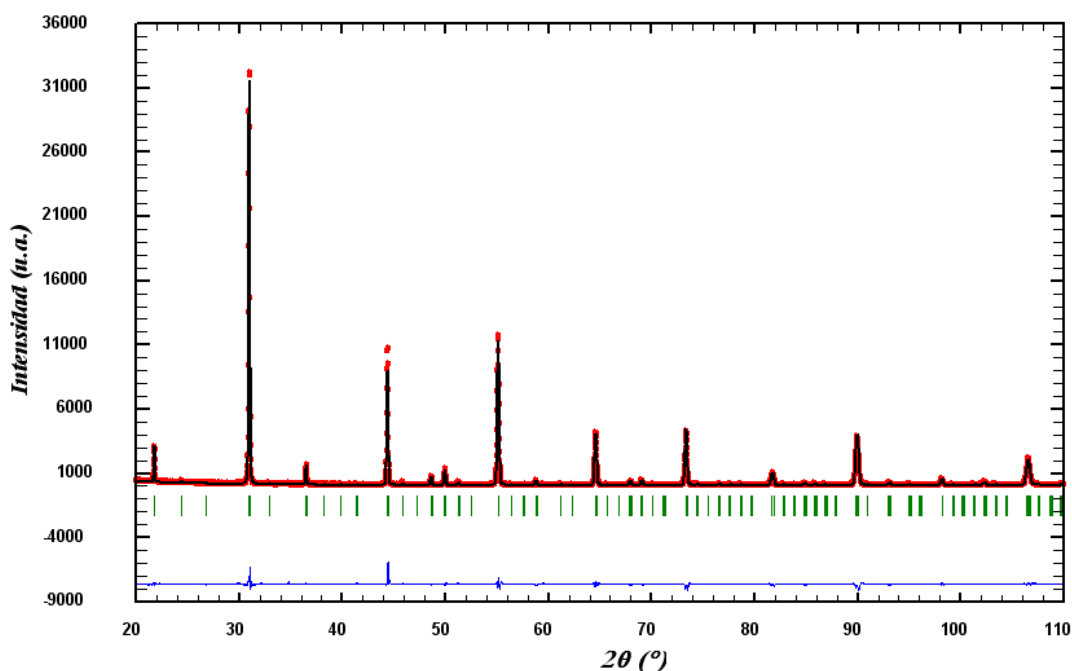


Fig. 3.7. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.6. Las barras verticales (verdes) indican posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 3.6. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$

Átomo	Sr	Lu	Nb	Ti	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	2c	4e	4e	4e
x/a	-0.0054(6)	0.5	0.0	0.0	0.319(5)	0.281(3)	0.968(4)
y/b	0.0200(2)	0.0	0.5	0.5	0.329(2)	0.264(3)	0.495(1)
z/c	0.7492(6)	0.0	0.0	0.0	0.950(2)	0.531(2)	0.747(2)
Occ.	1.00	0.50	0.404(3)	0.096(3)	1.00	1.00	1.00
Grupo espacial: P2 ₁ /n (#14)							
a (Å) = 5.7596(2)		b (Å) = 5.7732(1)		c (Å) = 8.1521(3)		β (°) = 90.056(3)	
V (Å ³) = 271.064(8)							
R _{wp} = 9.63%		R _{exp} = 6.31%		R _B = 4.62%		χ ² = 2.33	
Composición : Sr _{2.006(2)} Lu _{0.998(0)} Nb _{0.810(4)} Ti _{0.190(4)} O _{6-δ}							

Las composiciones nominales obtenidas mediante refinamiento de los datos de difracción concuerdan con las esperadas, confirmando de esta manera la entrada de iones Ti^{4+} en posiciones B.

Al igual que ocurre en la serie de europio, el volumen de celda disminuye a medida que aumenta el valor de x debido, nuevamente, al menor tamaño de los iones de Ti^{4+} en

comparación con los de Nb^{5+} (ver Fig. 3.8). No obstante, $x = 0.2$ se desvía ligeramente de la linealidad indicando que la composición podría ser menor que la nominal. El parámetro b en esta serie aumenta ligeramente para $x = 0.2$, en vez de disminuir, lo que seguramente es debido a que en esta serie no se han conseguido tan buenos refinamientos como en otras series y sistemas, a la vista del alto valor de Rwp alcanzado en este sistema de lutecio. Se hace notar el hecho de que, contradictoriamente a los valores obtenidos por difracción de rayos X, el contenido en Ti de $x = 0.2$ determinado mediante análisis EDS (Tabla 3.13) no se corresponde con el nominal siendo casi similar a los de composición nominal $x = 0.1$. Por tanto en esta serie, y a la vista de los resultados obtenidos tan solo puede afirmarse que la sustitución debe producirse hasta valores de x ligeramente superiores a $x=0.1$, estando en todos los casos x_{real} por debajo de x_{nom} . Por la indeterminación de esta composición se seguirán usando los valores nominales solo para indicar proporciones crecientes de dopante.

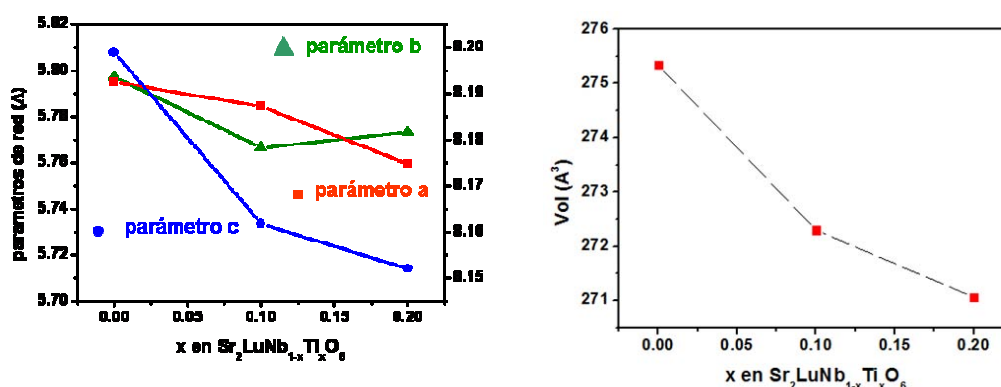


Fig. 3.8. Variación de los parámetros de red y volumen en función del contenido en Ti.

3.1.1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $\text{Sr}_2\text{NdNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$

El Nd^{3+} es el ión más grande que se ha empleado en este sistema. A diferencia de algunos resultados descritos en la literatura [3], no se han podido obtener fases puras para $\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$ (ver Fig. 3.9).

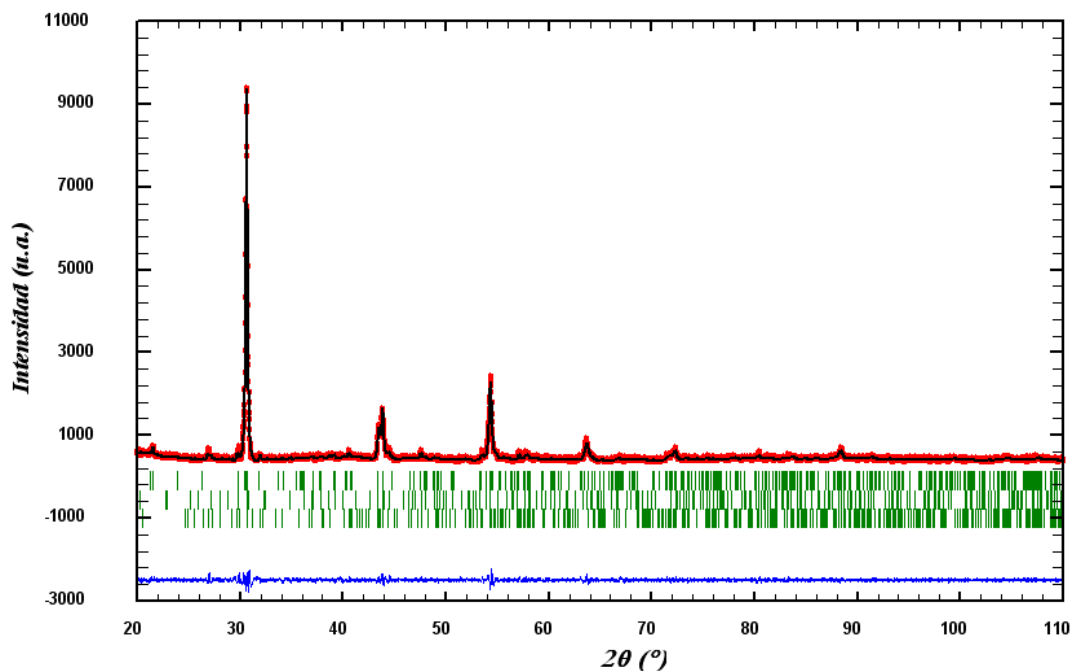


Fig. 3.9. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.7. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg, la primera línea representa la fase buscada $\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$, la segunda línea representa la fase de SrNb_2O_4 y la última línea representa la fase principal $\text{Sr}_3\text{Nd}_4\text{O}_9$.

La Tabla 3.7 muestra los parámetros de red de todas las fases presentes, la deseada y las segregadas en la síntesis de este compuesto. La fase principal resultó ser $\text{Sr}_3\text{Nd}_4\text{O}_9$ con un 56(3)%, la fase buscada inicialmente de $\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$ apareció tan solo con el 40(2)% de la mezcla obtenida. Finalmente un 4.5(4)% correspondió a una tercera fase de SrNb_2O_4 .

Tabla 3.7. Parámetros de red para las fases presentes en la muestra de composición nominal $\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$.

Fase	% calculado	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$	40(2)	P2 ₁ /n (#14)	5.857(5)	5.927(4)	8.237(6)	286.0(4)
SrNb_2O_4	4.5(4)	P4/mbm (#127)	12.44(1)	12.44(1)	3.874(4)	600(1)
$\text{Sr}_3\text{Nd}_4\text{O}_9$	56(3)	Cc (#9)	11.432(9)	7.262(5)	13.27(1)	1102(1)
$R_{\text{wp}} = 5.62\%$		$R_{\text{exp}} = 4.58\%$		$R_{\text{B}} = 0.27\%$		$\chi^2 = 1.5$

Consecuentemente, en la síntesis de muestras sustituidas también se observó la segregación de fases secundarias en proporciones muy parecidas. Dado el bajo porcentaje del compuesto deseado en las muestras obtenidas, éstas fueron descartadas para el estudio de sus propiedades eléctricas.

3.1.1.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $\text{Sr}_2\text{YNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$

La Figura 3.10 muestra el diagrama de difracción obtenido para el compuesto Sr_2YNbO_6 con su correspondiente modelo estructural recogido en la Tabla 3.8.

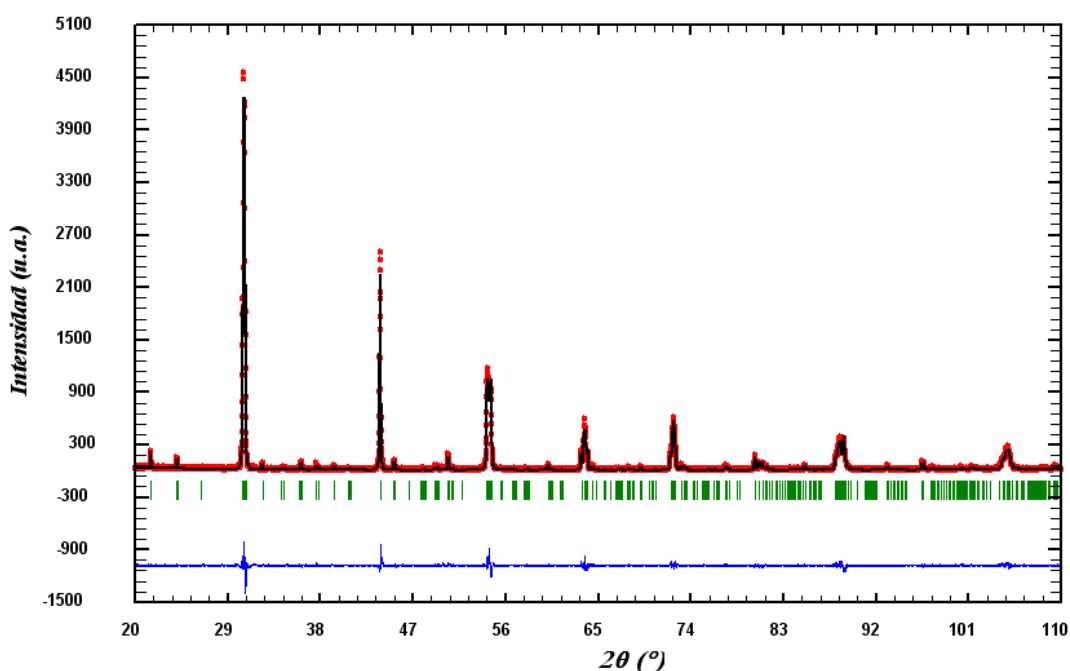


Fig. 3.10. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para Sr_2YNbO_6 ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.8. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 3.8. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de Sr_2YNbO_6 .

Átomo	Sr	Y	Nb	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2 ^a	2b	4e	4e	4e
x/a	-0.0071(4)	0.0	0.0	0.083(2)	0.220(3)	0.297(3)
y/b	0.4689(2)	0.0	0.0	0.0192(2)	0.314(3)	0.774(3)
z/c	0.2496(6)	0.0	0.5	0.260(2)	-0.038(2)	-0.042(2)
Occ.	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00
Grupo espacial: $\text{P2}_1/\text{n}$ (#14)						
a (Å) = 5.8154(2) b (Å) = 5.8653(2) c (Å) = 8.2511(3) β (°) = 90.168(2) V (Å ³) = 285.41(3)						
R_{wp} = 15.9% R_{exp} = 13.6% R_{B} = 5.33% χ^2 = 1.37						
Composición : $\text{Sr}_{2.000(4)}\text{Y}_{0.996(4)}\text{Nb}_{1.004(4)}\text{O}_{6-\delta}$						

Los resultados del refinamiento mediante el modelo descrito en la literatura [6], indican la presencia de una única fase perteneciente al sistema monoclinico $\text{P2}_1/\text{n}$. Sin embargo, los intentos de sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} llevaron a la formación de fases secundarias (ver Fig. 3.11) para todas las condiciones de síntesis utilizadas (ver sección 2.1.). La introducción del Ti en sitios B'' y el hecho de que el Y^{3+} sea un catión de elevado tamaño ($V_{\text{r}}(\text{Y}^{3+}) = 0.9 \text{ Å}$) parece favorecer la segregación de otras fases, tal como viene reflejado en la Tabla 3.9. La composición nominal de $\text{Sr}_2\text{YNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ corresponde a la fase principal en un 97.7(6)%, las fases de SrNb_2O_4 y SrY_2O_4 suponen el 0.23(1)% y el 2.0(2)% del compuesto final respectivamente. Grados de sustitución más altos no fueron probados a la vista de este resultado.

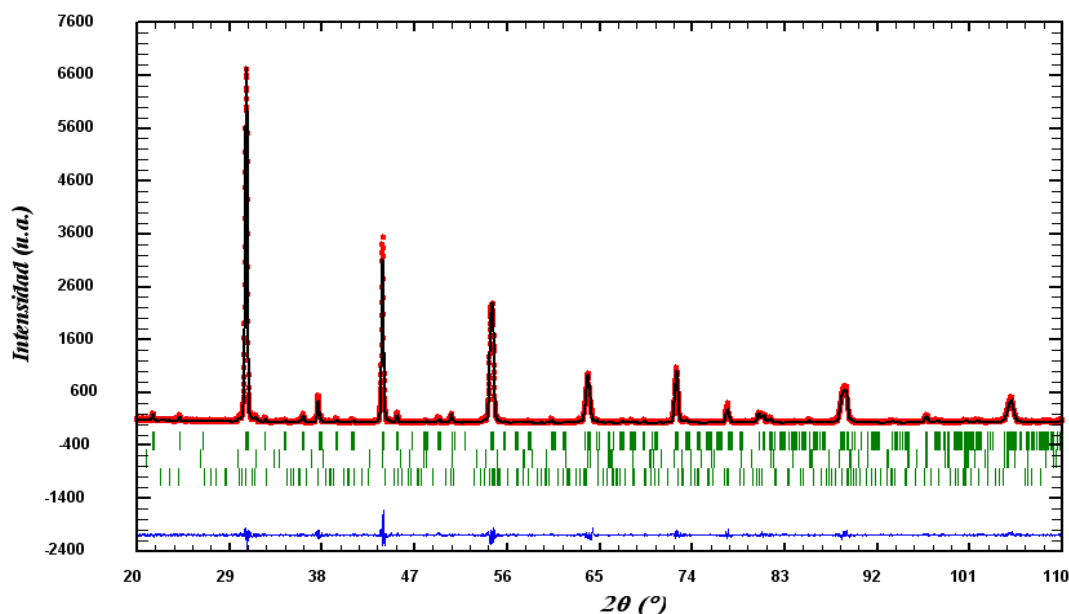


Fig. 3.11. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{YNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.9. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg, la primera línea representa la fase principal $\text{Sr}_2\text{YNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ la segunda línea representa la fase de SrNb_2O_4 y la última línea representa la fase SrY_2O_4 .

Tabla 3.9. Parámetros de red para las fases presentes en la muestra de composición nominal $\text{Sr}_2\text{YNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$

Fase	% calculado	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Sr}_2\text{YNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$	97.7(6)	P2 ₁ /n (#14)	5.8092(4)	5.8490(1)	8.2365(2)	279.86(1)
SrNb_2O_4	0.23(1)	P4/mbm (#127)	6.0070(5)	6.0070(5)	5.6712(8)	204.64(4)
SrY_2O_4	2.0(2)	Pnam (#62)	10.0635(5)	11.9450(7)	3.4096(3)	409.86(5)
$R_{\text{wp}} = 12.1\%$		$R_{\text{exp}} = 9.54\%$		$R_{\text{B}} = 2.25\%$		$\chi^2 = 1.61$

3.1.1.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$

El Yb^{3+} es el segundo catión más pequeño utilizado en la síntesis de este sistema de perovskitas dobles con un tamaño próximo al del Lu^{3+} ($r_{\text{VI}}(\text{Yb}^{3+}) = 0.868 \text{ Å}$, $r_{\text{VI}}(\text{Lu}^{3+}) = 0.861 \text{ Å}$), aun así, el margen composicional encontrado es ligeramente distinto. La Figura 3.12 muestra el diagrama de difracción correspondiente a la muestra no sustituida.

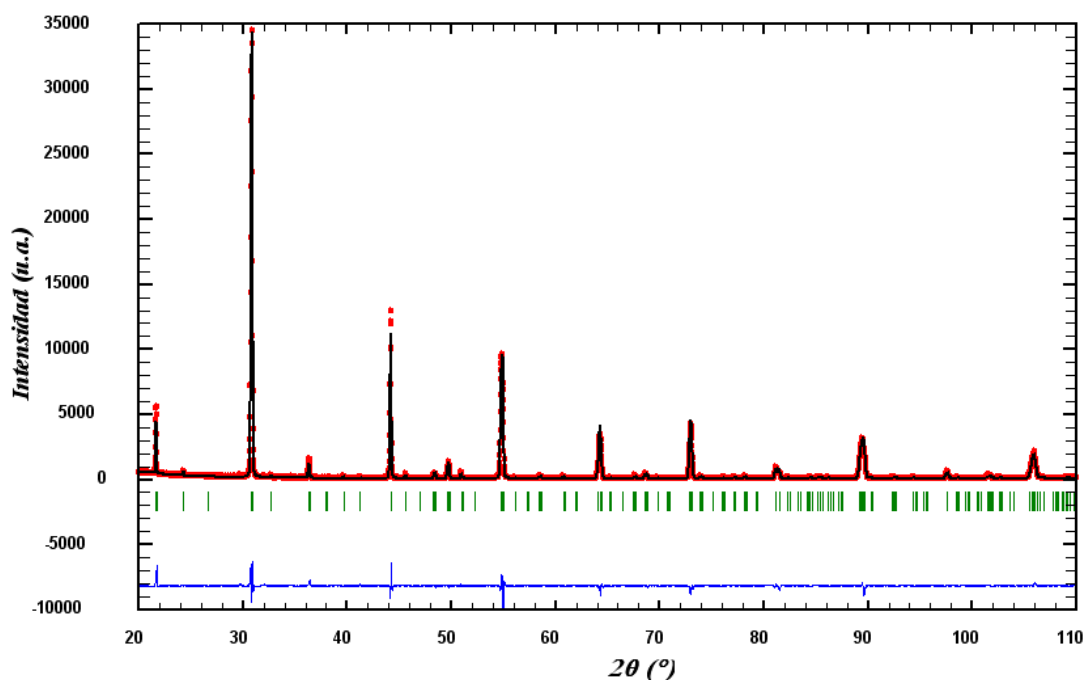


Fig. 3.12. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.10. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 3.10. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad de $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$.

Átomo	Sr	Yb	Nb	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.0016(8)	0.5	0.0	0.243(4)	0.281(4)	0.967(5)
y/b	0.0223(3)	0.0	0.5	0.312(4)	0.282(4)	0.490(2)
z/c	0.7457(6)	0.0	0.0	0.966(3)	0.569(3)	0.749(3)
Occ.	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00

Grupo espacial: $\text{P2}_1/\text{n}$ (#14)

a (Å) = 5.7882(2) b (Å) = 5.7922(1) c (Å) = 8.1936(3) β (°) = 90.261(2)

V (Å³) = 274.7(1)

R_{wp} = 15.9%

R_{exp} = 5.98%

R_{B} = 8.02%

χ^2 = 7.21

Composición : $\text{Sr}_{1.980(4)}\text{Yb}_{1.004(2)}\text{Nb}_{1.006(2)}\text{O}_{6-\delta}$

En el análisis de la muestra sustituida con Ti^{4+} se detecta la presencia de cantidades extremadamente pequeñas de uno de los reactivos Yb_2O_3 (Fig. 3.13). Posiblemente un incremento de la temperatura de síntesis (1798 K) hubiera permitido obtener muestras puras, pero nuestros hornos y muflas no alcanzan temperaturas superiores a 1798 K. Aun así, hay que destacar que a efectos de propiedades eléctricas las muestras con un 99.8(8)% de fase principal y un 0.23(1)% de Yb_2O_3 obtenidas (ver Tabla 3.11) pueden ser consideradas puras.

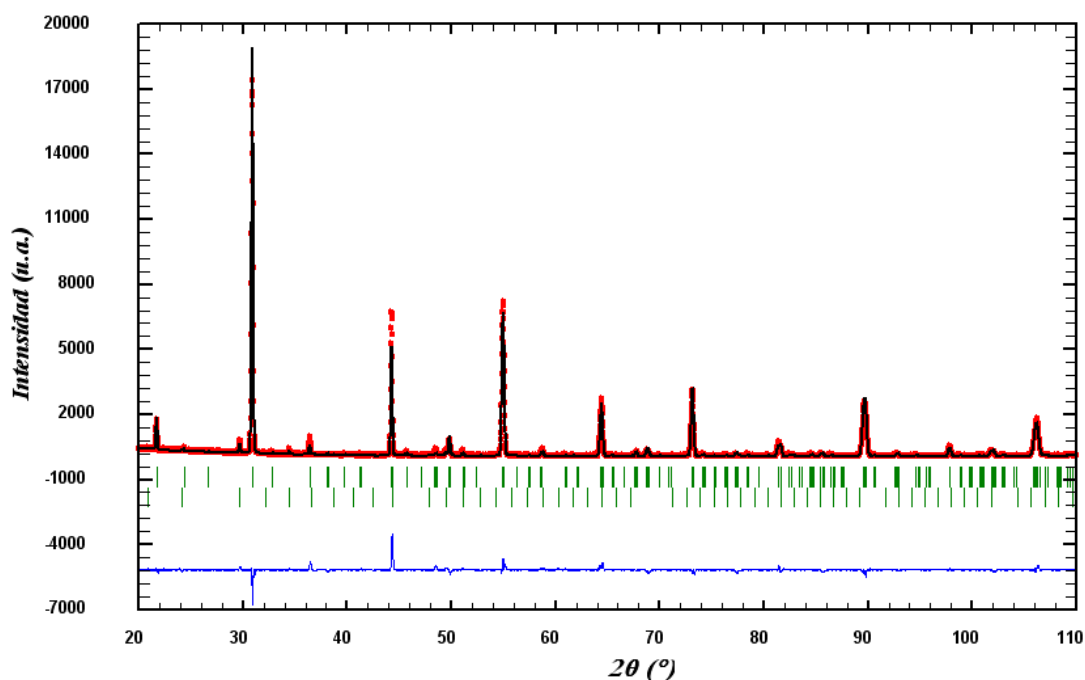


Fig. 3.13. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 3.11. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg, la primera línea representa la fase principal $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ y la segunda línea representa la fase Yb_2O_3 .

Tabla 3.11. Parámetros de red para las fases presentes en la muestra de composición nominal

$\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$						
Fase	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$	P2 ₁ /n (#14)	5.7783(2)	5.7798(2)	8.1775(4)	90.246(2)	273.11(2)
Yb_2O_3	I a-3 (#206)	10.4111(8)	10.4111(8)	10.4111(8)	-	1128.5(1)
$R_{\text{wp}} = 21.3\%$		$R_{\text{exp}} = 6.54\%$		$R_B = 21.1\%$		$\chi^2 = 10.7$

En relación con los resultados obtenidos en la síntesis de estas perovskitas dobles puede hacerse una reflexión en función del factor de tolerancia. Para una perovskita ideal ordenada en posiciones B con una simetría cúbica, el factor de tolerancia (t) $t = r_A + r_O / \sqrt{2}(\bar{r}_{B',B''} + r_O)$ (donde $\bar{r}_{B',B''}$ es el promedio de los radios iónicos de M^{3+} y M^{5+}) es próximo a 1 [7]; mientras que en aquellas perovskitas con $t < 1$ la simetría será menor debido a la distorsión que sufren los octaedros BO_6 [8, 9]. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que un factor de tolerancia alto no indica únicamente que deba obtenerse dicha perovskita, pues diferentes métodos de síntesis pueden conducir a otras fases que sean incluso más estables. Por otro lado no tiene en cuenta el efecto que las

diferentes cargas de los cationes pudieran tener en la estabilidad estructural al ser t un factor puramente geométrico.

Teniendo esta precaución presente, la Tabla 3.12 muestra los factores de tolerancia para las muestras no sustituidas y Ti-sustituidas de este sistema.

Tabla 3.12. Valores del factor de tolerancia (t) para el sistema $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$.

Composición nominal	$r(M^{3+})$	t	Composición nominal	t
$\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$	0,947 Å	0.916	$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0.94
$\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$	0.861 Å	0.934	$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0.97
Sr_2YNbO_6	0.9 Å	0.925	$\text{Sr}_2\text{YNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0.95
$\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$	0.868 Å	0.932	$\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0.97
$\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$	0.983 Å	0.908	$\text{Sr}_2\text{NdNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0.95

A la vista de los datos reflejados en dicha tabla, puede comprenderse que las perovskitas dobles de lutecio e iterbio son las que admitirían mejor la sustitución por su alto t . Experimentalmente, se ha encontrado así para lutecio aunque para yterbio la limitación de temperatura de nuestras muflas impide sintetizar muestras con $x = 0.1$ puras. En el caso del europio, parece haber otros factores, aparte de t , que permiten la formación de compuestos puros con un grado de sustitución de hasta $x = 0.15$. Por otro lado, se ha visto que las muestras de neodimio e itrio sustituidas presentan fases secundarias lo que puede justificarse por el bajo factor de tolerancia de $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$. No obstante, lo que sí parece interesante es que el factor de tolerancia aumenta en todos los casos con la sustitución parcial de un cation grande como Nb^{5+} por uno más pequeño como Ti^{4+} [10].

3.1.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

La forma y tamaños de los cristales obtenidos, así como la posible distribución de impurezas en las muestras que las contienen, fueron investigadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre muestras sinterizadas con la densidad relativa que se recoge en la Tabla C1 del anexo.

Las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16 corresponden a algunas imágenes de MEB de la superficie de muestras sinterizadas en forma de pastilla del sistema $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ $x \leq 0.2$ ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ y Lu^{3+}) tomadas a 2000 y 4000 aumentos. Estas muestras fueron a su vez analizadas por EDS para determinar semicuantitativamente el contenido de estos materiales en los distintos cationes.

En la serie del europio se aprecia un aumento de la densidad relativa alcanzada tras la sinterización con el grado de sustitución en titanio y su correlación con la compacidad determinada por medidas geométricas de la pastilla.

La Figura 3.14, que muestra las imágenes tomadas a 2000 aumentos sugiere una composición homogénea, tanto para el compuesto no sustituido, como para aquellos sustituidos con Ti en cantidades correspondientes a $x = 0.1$ y 0.15 . El análisis mediante EDS confirma la composición de todas las muestras de la serie con $x \leq 0.15$ como próxima a la nominal (ver Tabla 3.13), mientras que en $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (Fig. 3.14d a 1400X), la segregación de fases es bastante obvia en la propia micrografía ya que se observan granos más claros que corresponden a partículas constituidas por elementos de números atómicos más elevados (Eu_2O_3) que el promedio. Así pues, estos resultados indican que aunque el límite de sustitución por Ti^{4+} determinado por difracción de rayos X parecía ser $x = 0.2$, $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, éste es en realidad ligeramente menor. Se ha comprobado que para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ no se observan granos de composición diferente tal y como indica el contraste observado.

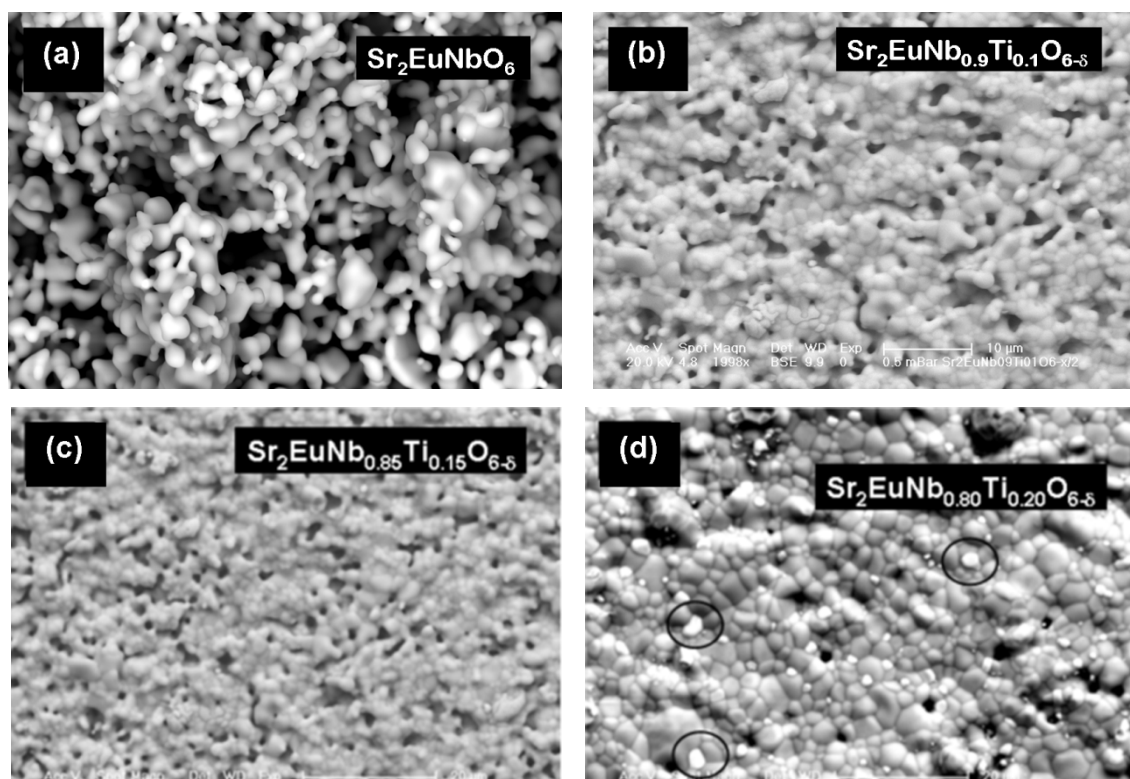


Fig. 3.14. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de pastillas sinterizadas con composición nominal $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$; $x=0$ (a), $x=0.1$ (b), $x=0.15$ (c) y $x=0.2$ (d)

En la serie $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) se observa también homogeneidad de contraste en ambos extremos composicionales. El tamaño de grano para la muestra no sustituida (Fig. 3.15a, $1.25 \mu\text{m}$) es ligeramente superior a las muestras que contienen Ti^{4+} (Fig. 3.15b, $1 \mu\text{m}$). En la serie del lutecio también se aprecia un aumento de la densidad relativa alcanzada tras la sinterización con el grado de sustitución en titanio y su correlación con la compacidad determinada por medidas geométricas de la pastilla (ver Tabla C1 del anexo).

Mediante análisis por EDS (Tabla 3.13) se ha encontrado que la composición catiónica coincide con la nominal para $x = 0$ y 0.1 en línea con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. No obstante, en $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{6.5}$, a pesar del contraste homogéneo (Fig. 3.15b), el análisis por EDS parece indicar que la cantidad de titanio introducida no corresponde al doble respecto a $x = 0.1$, sino que más bien ambas podrían tener composiciones más próximas. Esta observación está de acuerdo con los resultados descritos a partir de los datos de difracción de Rayos X (ver sección

3.1.1.2.), y así aunque el límite de sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} determinado por refinamiento de rayos X parecía alcanzarse para $x = 0.2$, en realidad debe ser menor.

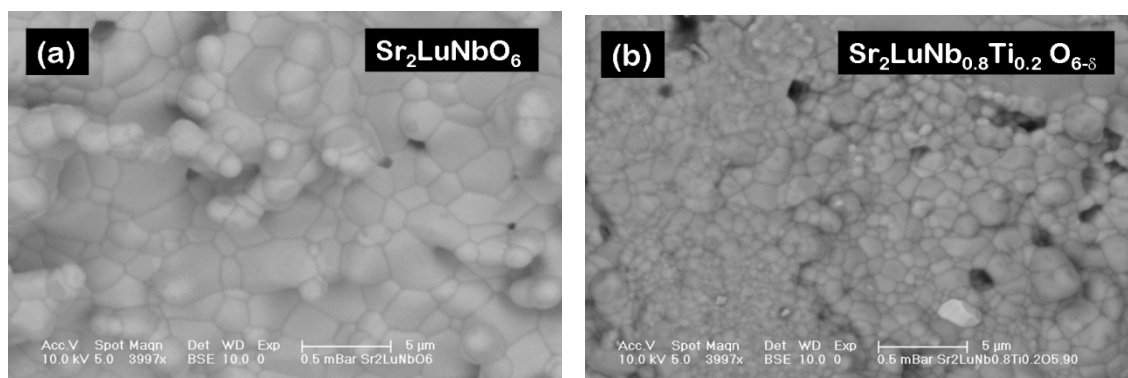


Fig. 3.15. . Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de pastillas sinterizadas con composición nominal $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$; $x=0$ (a) y $x=0.2$ (b).

La Figura 3.16a muestra la micrografía de la superficie del compuesto Sr_2YNbO_6 . Se observa una alta porosidad de la muestra indicando que el nivel de compactación alcanzado en la sinterización no es muy elevado y está de acuerdo con el valor determinado experimentalmente por medida directa de las dimensiones geométricas de la muestra. Mientras que en la Figura 3.16b se observa que la muestra de $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ posee un tamaño de grano mayor ($5\mu\text{m}$) y un grado de sinterización también mayor calculado utilizando un micrómetro digital ($\sim 80\%$). En ambos casos las composiciones determinadas por EDS están relativamente de acuerdo a las proporciones esperadas si bien la desviación de la composición nominal parece mayor. Esto parecería indicar la presencia de pequeñas cantidades de impureza en cantidades pequeñas ($<5\%$) no detectables por difracción de rayos X. En el caso de las muestras sustituidas dichas impurezas si han sido detectadas por Rayos X.

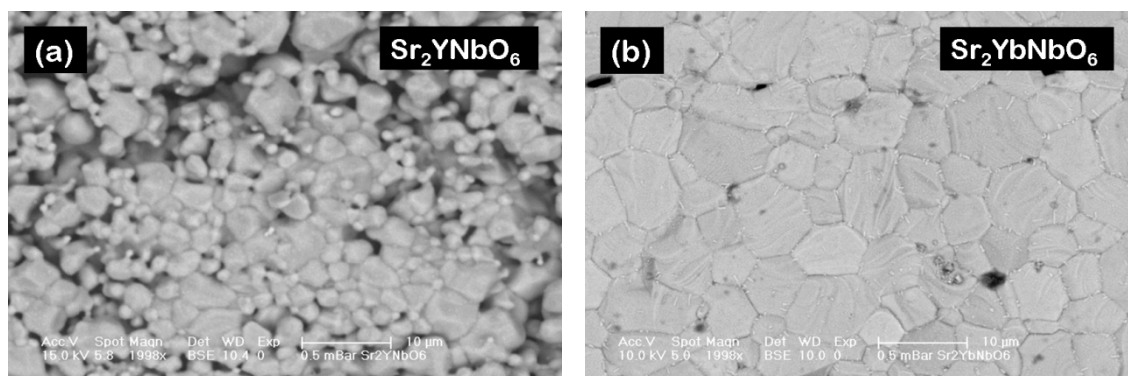


Fig. 3.16. . Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de pastillas sinterizadas con composición nominal Sr_2YNbO_6 (a) y $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ (b).

Tabla 3.13. Datos experimentales de composición %At, obtenidos mediante EDS para todos los sistemas $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$. Se recogen también los valores esperados de acuerdo a la composición nominal.

Composición nominal	%At Sr		%At Eu/Lu/Y/Yb		%At Nb		%At Ti	
	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.
$\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$	57.78	50	24.86	25	27.37	25	-	-
$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$	43.76	50	28.10	25	20.04	22.5	2.23	2.5
$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$	58.16	50	23.78	25	22.82	21.25	4.42	3.75
$\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$	53.76	50	25.44	25	28.82	25	-	-
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$	49.3	50	27.23	25	20.63	22.5	2.86	2.5
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{5.9}$	46.55	50	23.45	25	17.16	20	2.85	5
Sr_2YNbO_6	55.28	50	19.64	25	21.84	25	-	-
$\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$	47.54	50	31.62	25	20.68	25	-	-

3.2. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.

Con el fin de caracterizar los estados de oxidación de los cationes presentes en el sistema $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ dada su posible variabilidad según las condiciones de síntesis y atmósfera de tratamiento, se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética.

Para $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ la susceptibilidad magnética χ , aumenta desde 300 K hasta 80 K (Fig. 3.17a) y por debajo de esta temperatura permanece casi constante hasta aproximadamente 20 K. Este comportamiento de χ no corresponde a una ley de Curie-Weiss, pero puede ser explicado considerando el nivel de energía $4f^6$ de los iones Eu^{3+} en sólidos. De hecho, el momento magnético $\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi T}$ obtenido a 298K es de 3.63 μ_B , el cual concuerda con el esperado para el ion Eu^{3+} , 3.61 μ_B [11].

Para los iones Eu^{3+} el nivel fundamental de energía $^7\text{F}_0$ y el primer y segundo estado excitado $^7\text{F}_1$ y $^7\text{F}_2$, respectivamente, están próximos, con diferencias de energía comparables a la energía térmica ($k_B T$). Por tanto, el comportamiento magnético del Eu^{3+} es debido a una población desigual de los multipletes en función de la temperatura.

Por debajo de 80 K prácticamente solo el estado fundamental, no magnético, está poblado y se manifiesta un paramagnetismo independiente de la temperatura. A altas temperaturas la población de los niveles excitados del campo cristalino, mayoritariamente aquellos del estado $^7\text{F}_1$, aumenta, de acuerdo con la susceptibilidad magnética observada. El brusco incremento de χ por debajo de 15 K es un rasgo muy común observado en los compuestos de Eu^{3+} . Esto es debido a una pequeña cantidad de Gd^{3+} paramagnético que presentan como impureza, incluso los óxidos Eu_2O_3 de alta pureza [12].

La susceptibilidad magnética molar del Eu^{3+} puede calcularse por la ecuación de Van Vleck [11] considerando el nivel del estado fundamental y la contribución de los estados excitados $^7\text{F}_{1-4}$.

$$\chi(\text{Eu}^{3+}) = \frac{0.12506}{\lambda/k_B} x \frac{24 + (13.5\lambda/k_B T - 1.5)e^{-\lambda/k_B T} + (67.5\lambda/k_B T - 2.5)e^{-3\lambda/k_B T} + (189\lambda/k_B T - 3.5)e^{-6\lambda/k_B T}}{1 + 3e^{-\lambda/k_B T} + 5e^{-3\lambda/k_B T} + 7e^{-6\lambda/k_B T}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde k_B es la constante de Boltzman y λ es la constante de acoplamiento spin-orbital, la cual nos da una estimación de la energía de separación entre los estados $^7\text{F}_j$. De este modo, la $\chi(\text{Eu}^{3+})$ puede ajustarse a la curva de χ medida teniendo en cuenta la contribución paramagnética de las impurezas de Gd^{3+} :

$$\chi = \chi(\text{Eu}^{3+}) + n\chi(\text{Gd}^{3+}) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde n representa el número de moles de Gd^{3+} por mol de Eu^{3+} .

El hecho de que la susceptibilidad paramagnética de los iones de Gd^{3+} siga la ley de Curie hasta 2 K, hace posible expresar $\chi(\text{Gd}^{3+}) = C/T = 7.88/T$.

Los valores obtenidos mediante el ajuste mostrado en la Figura 3.17a para la constante de acoplamiento spin-orbital (λ) y n fueron 309.7 cm^{-1} y $1.27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, respectivamente. El valor de λ es razonable para iones de Eu^{3+} en sólidos y está cercano a los valores obtenidos para otras perovskitas dobles [13, 14]. Por otro lado, el contenido de esta impureza en concentración aproximadamente de 127 ppm es bastante bajo.

Se obtuvieron resultados similares para los derivados sustituidos de Ti como es el caso de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ (Fig. 3.17b), siendo los parámetros correspondientes: $\mu_{\text{eff}} = 3.63 \mu_{\text{B}}$ a 298 K, $\lambda = 308.8 \text{ cm}^{-1}$ y $n = 1.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (con 115 ppm de Gd^{3+}).

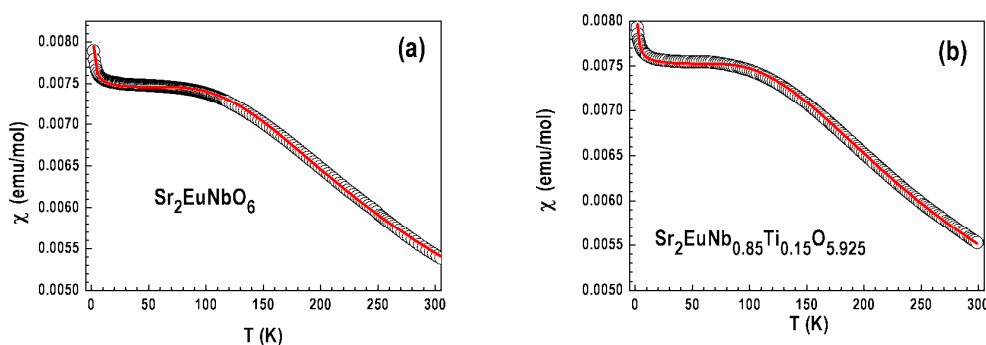


Fig 3.17. Susceptibilidad paramagnética molar en función de la temperatura para (a) $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ y (b) $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$. La línea roja corresponde al mejor ajuste realizado de 2 a 300 K.

Los datos de susceptibilidad magnética indican que, en las muestras no sustituidas, el europio está en su estado trivalente, siendo el único catión magnético presente; como se esperaba, el niobio está en su estado pentavalente diamagnético. Para los compuestos $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ los resultados son similares. Parece claro entonces que, como era de esperar, la sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} crea vacantes de oxígeno. De este modo, las muestras de Ti-sustituidas pueden formularse como $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$. Este resultado puede extenderse a los sistemas $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ y $\text{Sr}_2\text{YNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ al no haberse detectado ninguna variación composicional como los defectos de antisitio inferidos en los sistemas más complejos descritos en el Capítulo 4.

Por otro lado, las muestras reducidas fueron obtenidas mediante el tratamiento del polvo, sintetizado previamente, a 1123 K durante dos horas bajo un flujo continuo de una mezcla de gas 5% H_2/Ar a través de sulfúrico concentrado (para obtener condiciones

de $p\text{O}_2 = 10^{-22}$ atm) o a través de agua (para obtener condiciones de $p\text{O}_2 = 10^{-17}$ atm). Para alcanzar condiciones reductoras más suaves ($p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm) se hizo uso de un amortiguador de $p\text{O}_2$ mediante la mezcla equimolecular de Ni/NiO, introduciendo ambos compuestos (muestra y amortiguador) dentro de una ampolla de cuarzo sellada al vacío y a una temperatura de 1123 K.

La Figura 3.18 muestra la variación de la susceptibilidad magnética para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ a diferentes $p\text{O}_2$. En la gráfica se observa un ligero aumento en los valores de χ ya a presiones parciales de 10^{-10} atm, lo que indica que el Eu^{3+} comienza a reducirse a Eu^{2+} , cuyo μ_{eff} esperado de $7.94 \mu_{\text{B}}$ es considerablemente mayor que el correspondiente al Eu^{3+} , $3.63 \mu_{\text{B}}$.

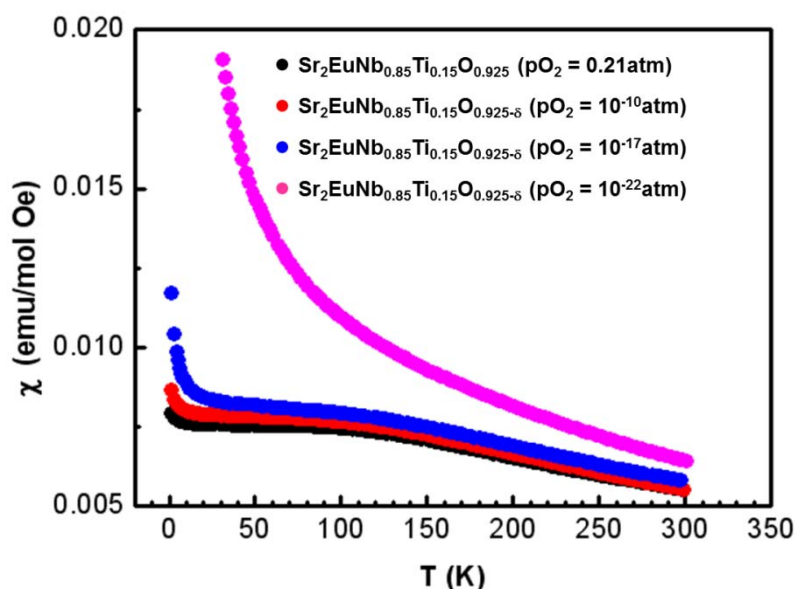


Fig. 3.18. Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para una muestra $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ tratada a diferentes $p\text{O}_2$.

En el caso de los materiales más reducidos (tratados a una $p\text{O}_2 = 10^{-22}$ atm) las medidas de susceptibilidad magnética revelan que tanto $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ como los derivados sustituidos con titanio, son también paramagnéticos en todo el intervalo de temperaturas medido (Fig. 3.19). Sin embargo, el comportamiento magnético de las muestras antes y después del tratamiento de reducción es diferente, como puede observarse mediante la comparación de las Figuras 3.17 y 3.19.

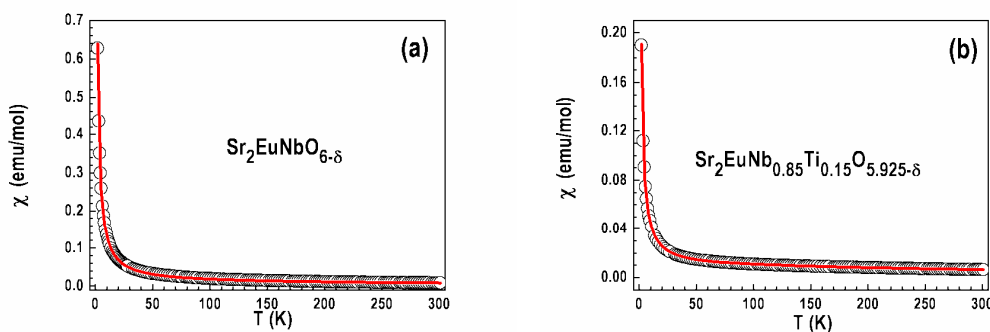


Fig 3.19. Susceptibilidad paramagnética molar en función de la temperatura para los materiales reducidos a $p\text{O}_2 = 10^{-22}$ atm (a) $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_{6-\delta}$ y (b) $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925-\delta}$. La línea roja corresponde al mejor ajuste realizado de 2 a 300K.

Así, para las muestras reducidas χ tiene valores más altos, que aumentan progresivamente con la disminución de la temperatura. El análisis cuantitativo de los datos de susceptibilidad magnética para las muestras reducidas a $p\text{O}_2 = 10^{-22}$ atm sugiere la presencia tanto de Eu^{3+} como de Eu^{2+} , como cationes magnéticos. El Eu^{2+} posee el mismo comportamiento magnético que el Gd^{3+} ya que ambos iones presentan la misma configuración electrónica ($4f^7$) y cabe esperar, entonces, un valor de μ_{eff} de $7.94 \mu_B$ para el Eu^{2+} , mucho más alto que el esperado para el Eu^{3+} ($3.63 \mu_B$).

Respecto a la posibilidad de reducción del Nb^{5+} ($4d^0$) a Nb^{4+} ($4d^1$) se ha sometido al óxido isoestructural Sr_2YNbO_6 a las mismas condiciones de reducción usadas en el caso del óxido $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ (10^{-22} atm) aprovechando que Y^{3+} es un catión no reducible. No se ha encontrado ninguna evidencia magnética de la presencia de Nb^{4+} acorde con las medidas de susceptibilidad realizadas. Por lo tanto, la presencia de cantidades apreciables de cationes magnéticos de Nb^{4+} en las muestras reducidas de $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ podría ser posiblemente descartada.

No obstante como se presentará más adelante (ver sección 3.3.2.) la reducción de Nb^{5+} o Ti^{4+} al menos en concentraciones suficientes para inducir semiconductividad *tipo n*, si se produce a presiones parciales de oxígeno por debajo de 10^{-10} atm y a altas temperaturas.

Así pues, en el caso Eu^{3+} , el efecto del tratamiento de reducción parece extenderse más a la reducción de parte del europio trivalente a europio divalente que a la reducción de Nb^{5+} o Ti^{4+} . El contenido de Eu^{2+} en las muestras reducidas puede determinarse

considerando la contribución de ambos Eu^{2+} y Eu^{3+} en la χ experimental según la expresión:

$$\chi = (1-n')\chi(\text{Eu}^{3+}) + n'\chi(\text{Eu}^{2+}) + n\chi(\text{Gd}^{3+}) \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Los términos $\chi(\text{Eu}^{3+})$ y $n\chi(\text{Gd}^{3+})$ ya se han explicado anteriormente en este apartado (ver Ec. 3.1.). El término $\chi(\text{Eu}^{2+})$ es equivalente a $7.88/T$.

El mejor ajuste obtenido (Fig. 3.19) arroja valores de $n' = 1.607 \cdot 10^{-1}$ mol y $n = 4.654 \cdot 10^{-2}$ mol para las muestras reducidas de $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.86}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ respectivamente. Estos valores sugieren que la cantidad de Eu^{2+} formado en la reducción es más alta en las muestras reducidas no dopadas. El contenido de oxígeno para dichas muestras no dopadas se reduce un 1.3% y se estima en 5.92. En el caso de las muestras de Ti-sustituidas el contenido de oxígeno después de la reducción disminuye un 0.4% y se estima en 5.90. Esto confirma que la sustitución aliovalente del Nb^{5+} por Ti^{4+} origina vacantes de oxígeno que limitan la reducción del Eu^{3+} por tratamiento químico (reducción en 5% H_2/Ar a altas temperaturas). Esto es debido al número limitado de vacantes aniónicas que la estructura puede aceptar, y está además relacionado con el bajo grado de sustitución observado en la serie $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ por el cual el límite más alto para la sustitución aliovalente queda determinado en, más o menos, el 15%.

3.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para llevar a cabo medidas de caracterización eléctrica por impedancia compleja es necesario usar muestras muy densas. Esto es especialmente importante, en el caso de la técnica de polarización de electrodos (ion blocking), en la que las muestras han de presentar compacidades superiores al 90%. Por ello se ha prestado especial atención al procesamiento de las mismas. Así, han sido varias las opciones de procesamiento exploradas. En primer lugar, por sinterización de polvos molidos en molino de bolas en secuencias de 10 minutos durante una hora. Sin embargo, el sinterizado posterior no produjo resultados satisfactorios dado que no se observó un aumento de las densidades relativas respecto a las preparadas tras molienda manual. En segundo lugar, se probó el prensado

isostático de pastillas conformadas en verde mediante el uso del aglutinante polivinilalcohol (PVA). Desafortunadamente, este método tampoco se mostró eficaz en la obtención de muestras suficientemente densas. Los resultados se encuentran reflejados en la Tabla C1 del anexo. Para el compuesto $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ se alcanzó la mayor compacidad (98%) combinando ambos procesos de sinterizado. En algunos otros casos, sin embargo, se emplearon pastillas con densidades menores del 80% para las medidas de impedancia por ser las únicas disponibles.

3.3.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EI)

Las medidas de espectroscopia de impedancia de muestras $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ se han realizado en aire usando pastillas relativamente densas (73%-93%) con objeto de obtener las contribuciones del interior y límite de grano a la conductividad eléctrica aplicando el modelo de Brick Layer [15, 16]. Los espectros de impedancia se han ajustado atendiendo a diferentes contribuciones del material: interior del grano (bulk, b), límite de grano (grain boundary, gb) y proceso de electrodo (e); éste último se observa en muy pocos casos y a altas temperaturas. El ajuste se ha realizado a modelos de circuitos equivalentes que pueden ser representados según $(R_b Q_b)(R_{gb} Q_{gb})$ o $(R_b Q_b)(R_{gb} Q_{gb})(R_e Q_e)$ utilizando la notación de Boukamp [17]. Como ya se ha indicado en el Capítulo 2, en los diagramas de Nyquist existe una desviación de los semicírculos respecto del comportamiento ideal, es por ello que para obtener los valores de capacidad y resistencia reales de cada uno de los procesos, se introduzcan los llamados elementos de fase constante (CPE) en lugar de condensadores puros C. Los elementos Q_b , Q_{gb} y Q_e suelen conducir, una vez calculadas las capacidades reales ($C = (Q \cdot R)^{1/n} / R$), a capacidades del orden de 10^{-12} , 10^{-9} y 10^{-6} F/cm, características del interior de grano, límite de grano y proceso de electrodo respectivamente [18].

Como ejemplo, se han representado los diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') (Figura 3.20) obtenidos de muestras de composición nominal $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ a 773 K. En ella es posible distinguir las respuestas debidas tanto al interior como al límite de grano.

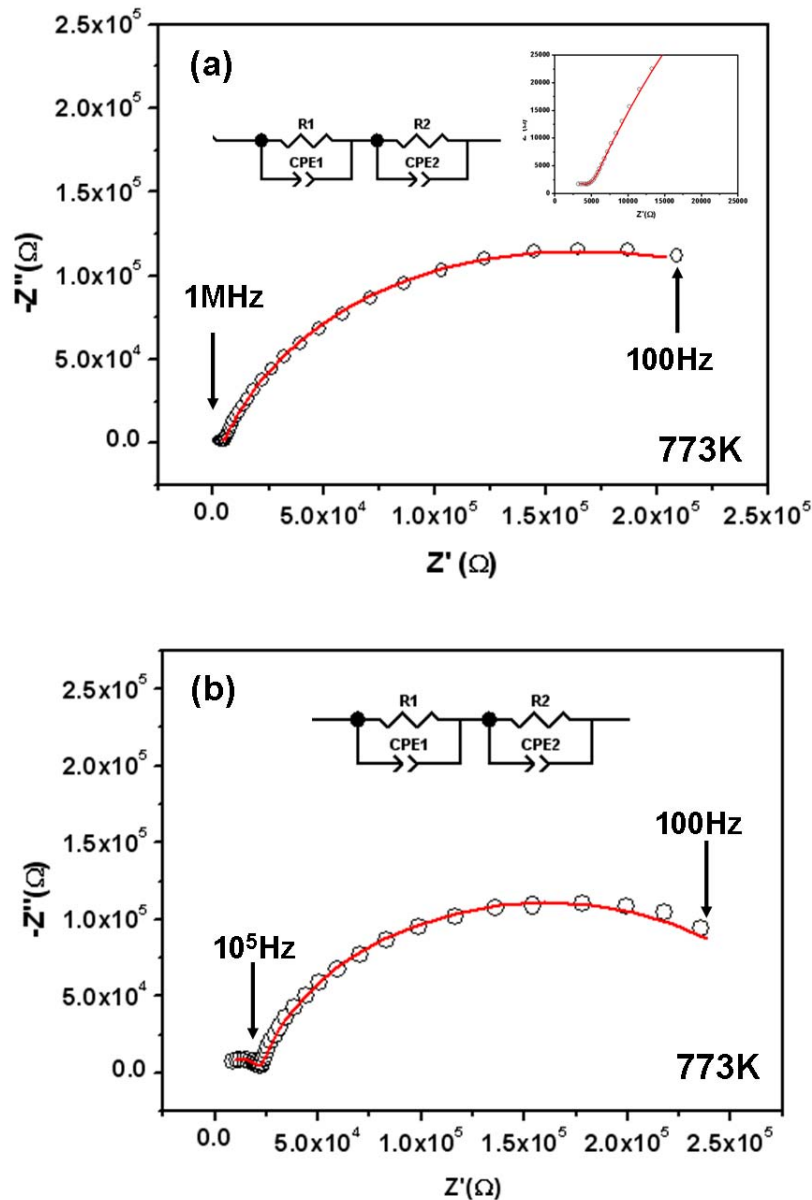
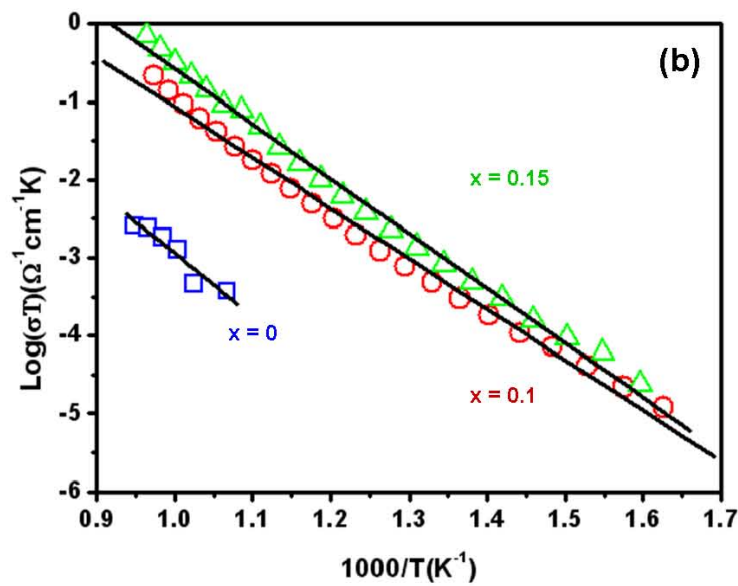
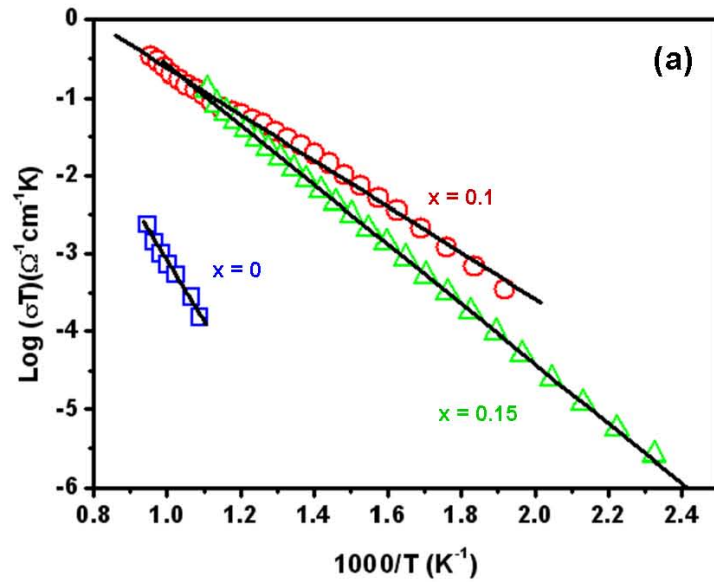


Fig. 3.20. Espectros de impedancia a 773 K para perovskitas de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ (a) y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ (b). La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes insertados en la figura.

A altas frecuencias, el arco representado está asociado al interior del grano, mientras que a bajas frecuencias es al límite de grano al que se le asocia dicho arco. En este caso, podemos observar que la resistencia total viene dominada por el límite de grano a 773 K. En cualquier caso, estos diagramas de Nyquist permiten comprobar que nos encontramos ante materiales con una elevada resistencia incluso a altas temperaturas.

La Figura 3.21 representa la variación de la conductividad del interior del grano (a), del límite de grano (b) y la conductividad total (c) en aire para $x = 0, 0.1$ y 0.15 de la serie $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ en función del valor inverso de la temperatura. Dicha variación es lineal indicando un comportamiento tipo Arrhenius.



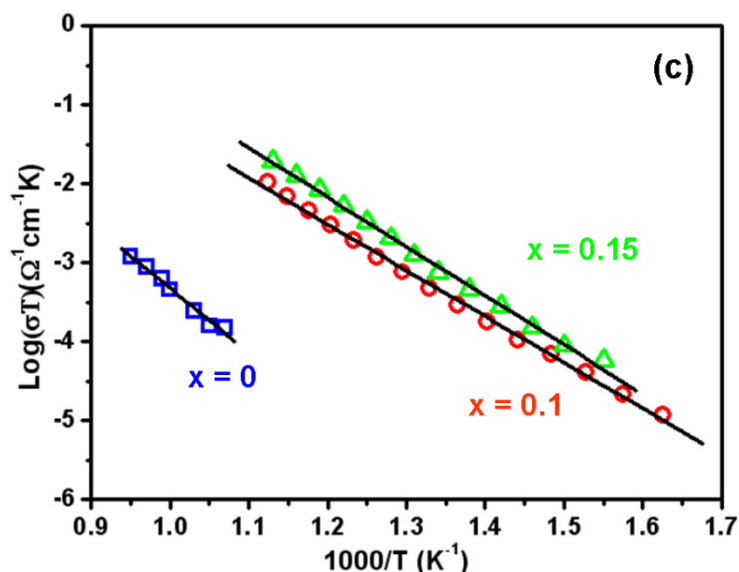


Fig. 3.21. Comportamiento tipo Arrhenius para la conductividad en aire del interior de grano (a), del límite de grano (b) y de la conductividad total (c) de la serie $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$.

Puede así observarse que la conductividad en el interior de grano (Fig. 3.21a) mejora en las muestras sustituidas si bien la relación con la concentración de sustituyente no es única en todo el rango de temperatura debido a un punto de cruce de las rectas $\log \sigma T$ vs. $1000/T$ a la temperatura de 900 K. En cualquier caso, el aumento de conductividad significativo se encuentra al introducir el sustituyente.

Por otro lado, la conductividad del límite de grano en la muestra no dopada es bastante baja, mientras que la sustitución aliovalente mejora notablemente dicha conductividad, si bien no se observa una correlación más clara con el grado de sustitución, dado que no se han podido lograr grados de sustitución mayores del 15%. Así, las diferencias encontradas entre las muestras con $x = 0.1$ y 0.15 pudieran no ser significativas, o al menos no detectables en estas muestras por nuestro método de medida. En cualquier caso, atendiendo a estos datos parece que el máximo de conductividad del límite de grano se obtiene para $x = 0.15$ a altas temperaturas.

A bajas temperaturas, la conductividad del límite de grano es más baja que la contribución del interior de grano, por lo tanto, la conductividad eléctrica es dominada por el proceso del límite de grano.

Queda claro que la sustitución aliovalente conlleva una mejora en la conducción (Figura 3.21c), y que esto debe estar relacionado con el aumento de la concentración de vacantes de oxígeno si bien a priori, no se puede asegurar que las vacantes sean los portadores de carga y descartar la participación de otros defectos en el mecanismo de transporte.

En la Tabla 3.14 se recogen los valores de conductividad en aire a 1073 K y las energías de activación para las diferentes muestras de esta serie, obtenidos de los mejores ajustes a circuitos equivalentes, para las contribuciones del interior de grano (σ_b) y límite de grano (σ_{gb}) a 1073 K en aire.

Tabla 3.14. Valores de la contribución de conductividad en el interior y límite de grano, conductividad total y sus respectivas energías de activación para la serie $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ en aire a 1073 K.

Composición nominal	σ_b (Scm^{-1})	E_a^b (eV)	σ_{gb} (Scm^{-1})	E_a^{gb} (eV)	σ_{total} (Scm^{-1})	E_a^{tot} (eV)
$\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	1.55	$3.8 \cdot 10^{-6}$	1.6	$1.5 \cdot 10^{-6}$	1.6
$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.59	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1.3	$1.05 \cdot 10^{-4}$	1.15
$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0.72	$8.2 \cdot 10^{-4}$	1.42	$3.5 \cdot 10^{-4}$	1.3

Dentro del intervalo de temperatura que muestra la Figura 3.21a, la energía de activación del interior de grano en la muestra no sustituida es significativamente más elevada que en las sustituidas con Ti, las cuales poseen una E_a similar entre sí. Esto indica que se produce un cambio en la naturaleza del portador que resulta menos evidente en el borde de grano. Tal como demuestran los valores de E_a reflejados en la Tabla 3.14, el proceso de conducción eléctrica queda altamente favorecido con la introducción de la mínima cantidad de dopante, disminuyendo notablemente su E_a en las muestras Ti-sustituidas.

Este comportamiento es muy similar en todo el sistema $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Yb}$ y Lu). Así, por ejemplo, la Figura 3.22 muestra el comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad total en aire para la serie $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$).

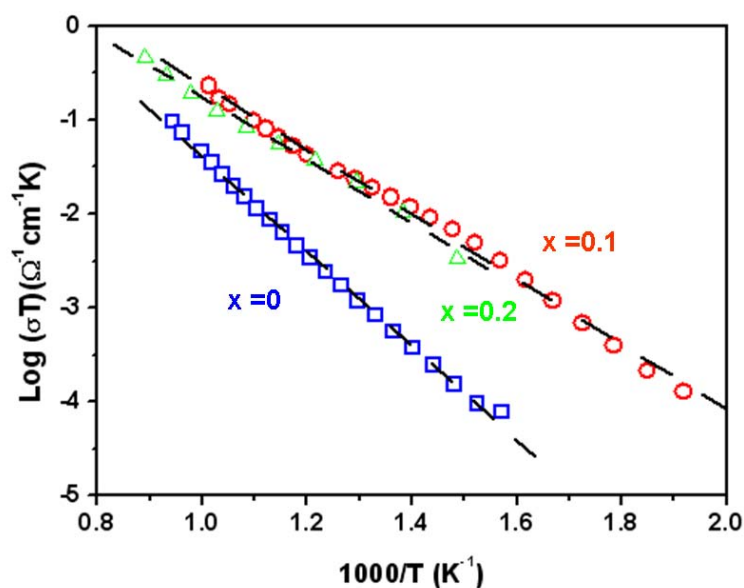


Fig. 3.22. Comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad total en aire de la serie $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$.

Puede así observarse cómo la conductividad total aumenta con la sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} , sin embargo, para $x = 0.2$ se encuentran valores de conductividad prácticamente iguales a los encontrados en $x = 0.1$, lo que confirma, como ya se ha descrito en DRX y MEB, que el grado de sustitución conseguido es realmente $x < 0.2$

La Tabla 3.15 recoge los valores de conductividad a 1073 K, en general bajos, y las energías de activación obtenidas del mejor ajuste a circuitos equivalentes iguales a los empleados anteriormente en la serie del europio.

Tabla 3.15. Valores de la contribución de conductividad en el interior y límite de grano, conductividad total y sus respectivas energías de activación para la serie $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ en aire a 1073 K.

Composición nominal	σ_b (Scm^{-1})	E_a^b (eV)	σ_{gb} (Scm^{-1})	E_a^{gb} (eV)	σ_{total} (Scm^{-1})	E_a^{tot} (eV)
$\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.83	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1.09	$7.7 \cdot 10^{-5}$	0.96
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$	0.70	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.67	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.67
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{5.9}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	0.53	$2.6 \cdot 10^{-2}$	1.33	$2.7 \cdot 10^{-4}$	0.67

Al igual que ocurre en la serie de europio, dentro del intervalo de temperatura medido, la energía de activación del interior de grano en la muestra no sustituida es significativamente más elevada que en las sustituidas con titanio, las cuales poseen una E_a similar entre sí. Esto indica que se produce un cambio en la naturaleza del portador.

Tal como demuestran los valores de E_a reflejados en la Tabla 3.15, el proceso de conducción eléctrica queda favorecido con la introducción de la mínima cantidad de dopante, disminuyendo notablemente su E_a en las muestras sustituidas de titanio.

A continuación, y de forma más resumida, se presentan las propiedades eléctricas mediante los valores de conductividad y energía de activación obtenidos del ajuste con circuitos equivalentes de las muestras Sr_2YNbO_6 y $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($x = 0, 0.1$). Las conductividades son bajas, como viene siendo habitual en estas series. Para el caso del yterbio se confirma nuevamente que la sustitución aliovalente mejora considerablemente la conductividad total, como puede comprobarse en los valores dados en la Tabla 3.16 obtenidos a 1073 K, donde además se observa una disminución importante de la energía de activación de la muestra sustituida $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$.

Tabla 3.16. Valores de la contribución de conductividad en el interior y límite de grano, conductividad total y sus respectivas energías de activación para las muestras Sr_2YNbO_6 y $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ en aire a 1073 K.

Composición nominal	σ_b (Scm^{-1})	E_a^b (eV)	σ_{gb} (Scm^{-1})	E_a^{gb} (eV)	σ_{total} (Scm^{-1})	E_a^{tot} (eV)
Sr_2YNbO_6	$4.63 \cdot 10^{-4}$	0.58	$5.5 \cdot 10^{-4}$	1.5	$7.7 \cdot 10^{-5}$	1.01
$\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$	$1.19 \cdot 10^{-5}$	1.06	$5.4 \cdot 10^{-6}$	1.62	$3 \cdot 10^{-6}$	1.3
$\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.76	$1.2 \cdot 10^{-4}$	1.2	$7.5 \cdot 10^{-5}$	1.13

La Figura 3.23 muestra las representaciones tipo Arrhenius de la conductividad total para todas las muestra preparadas con composición $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Yb}$ y Lu) con $x = 0, 0.1$, en aquellos casos en los que se han obtenido muestras puras o con un porcentaje de impureza tan bajo que pueda descartarse su influencia en la medida (caso del $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$).

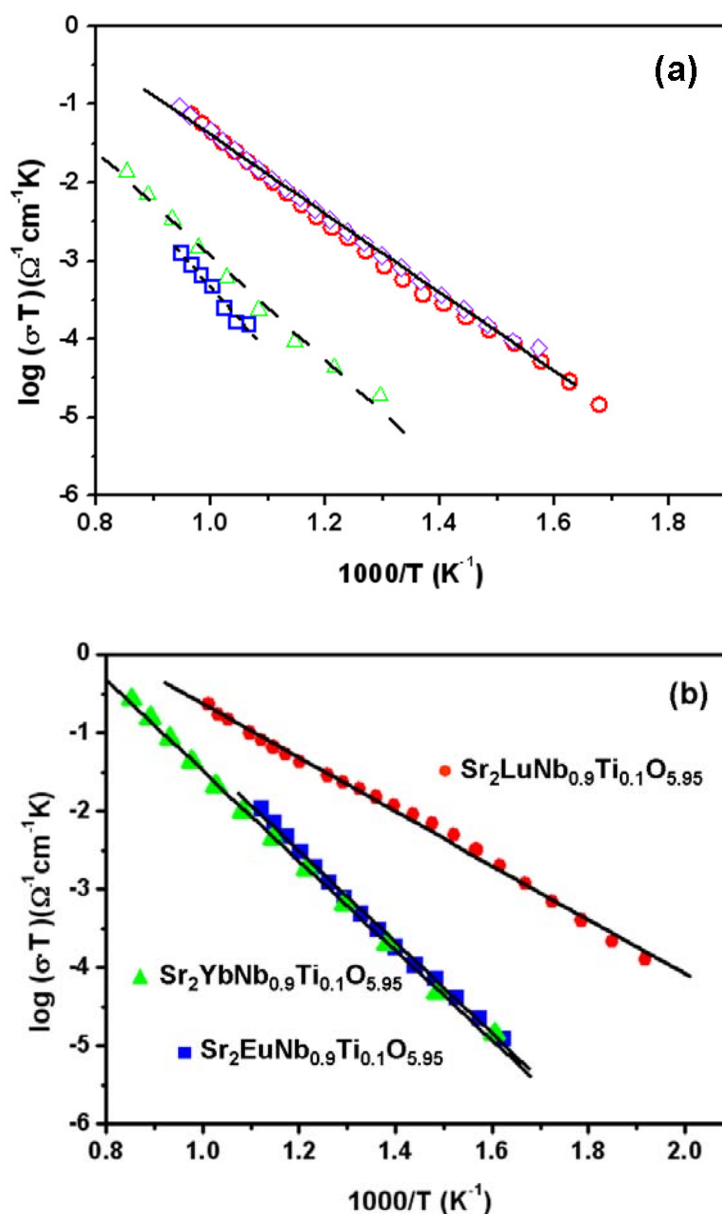


Fig. 3.23. Comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad total en (a) $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ ($\square$), $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ ($\triangle$), Sr_2YNbO_6 ($\diamond$), $\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$ ($\circ$) y (b) muestras de Ti-sustituidas ($x = 0.1$) medidas en aire.

La conductividad total de $\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$ y Sr_2YNbO_6 es alrededor de un orden de magnitud más alta que la del $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ (Figura 3.23). Tras la sustitución con Ti, en todos los casos donde dicha sustitución es posible (Yb, Eu y Lu) (Figura 3.23b y 3.24), la conductividad aumenta. En el caso del europio el cambio es notable, de más de un orden de magnitud, si bien como la muestra sin sustituir tiene una de las conductividades más bajas, la muestra sustituida alcanza un valor de conductividad tan solo comparable a la de Yb. En el caso del Lu el incremento de conductividad es menor con la sustitución pero puesto que su conductividad inicial es mayor que el resto de tierras raras (ver Fig. 3.23a) la muestra sustituida con Ti ($x = 0.1$) presenta la

conductividad más alta de todo el sistema. En todos los casos la sustitución aliovalente de Nb^{5+} por Ti^{4+} provoca un aumento en la conductividad total debido probablemente a la creación de vacantes producidas para compensar la diferencia de carga. Pero el hecho de que la muestra de lutecio sustituido con titanio presente la mayor conductividad, seguida de las no sustituidas de lutecio e itrio, merece una reflexión.

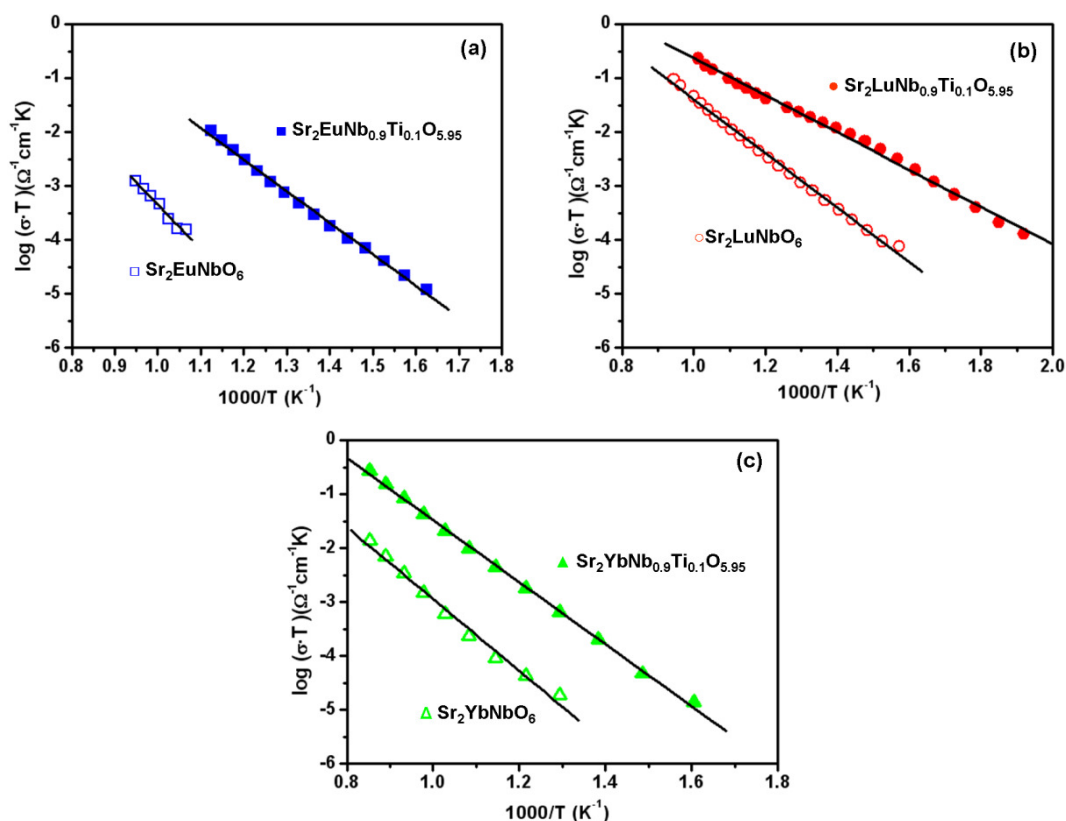


Fig. 3.24. Comportamiento Arrhenius de la conductividad total en (a) $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$, (b) $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ y (c) $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ con ($x = 0, 0.1$) medidas en aire.

Sin que sea objeto de este trabajo analizar de forma detallada la naturaleza del enlace M-O en los octaedros M-O_6 , conviene prestar atención de forma cualitativa a la variación que pudiera haber en dicho enlace al cambiar la tierra rara. El modelo de partida es el de un enlace iónico modificado por la contribución covalente que el poder polarizante del catión M pueda introducir sobre el anión óxido. En el caso aquí estudiado, dicho poder, que varía con el tamaño del catión trivalente de la tierra rara, puede tener un efecto determinante en las conductividades totales, tal y como ha sido observado en casos análogos [19, 20]. Así, es plausible asumir que el Lu^{3+} forma con el oxígeno un enlace de mayor carácter covalente que Y^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} tal y como apoyan

los valores comparativos de densidades de carga que se presentan en la Tabla 3.17, obtenidas a partir de la siguiente ecuación [21]:

$$\rho = \frac{Z^+}{V^+} = \frac{n \times 1.6 \cdot 10^{-19}}{\frac{4}{3} \left({}^{\text{VI}}r_{\text{ion}} \right)^3} \left(\text{C} \cdot \text{mm}^{-3} \right) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Siendo n el número de cargas positivas.

Tabla 3.17. Densidades de carga para los cationes de tierras raras empleadas.

Catión	${}^{\text{VI}}r$ (Å)	Densidad de carga ($\text{C} \cdot \text{mm}^{-3}$)
Eu^{3+}	0.947	423.9
Eu^{2+}	1.170	149.8
Y^{3+}	0.900	493.8
Yb^{3+}	0.868	550.5
Yb^{2+}	1.020	226.2
Lu^{3+}	0.861	564

Así pues, el Lu^{3+} es el catión más polarizante utilizado, con mayor densidad de carga, $\rho = 564 \text{ C/mm}^3$ y para el que se prevé una mayor contribución covalente. Una mayor interacción covalente, indica mezcla de orbitales de metal y no metal, como consecuencia de una mayor proximidad de orbitales lo que puede dar lugar a un menor GAP de energía y por tanto, una semiconductividad favorecida por electrones o huecos [22] debido a defectos intrínseco y especialmente cuando se crean defectos mediante dopado o sustitución, como es el caso de las muestras sustituidas con titanio. Usando el mismo criterio, la mayor conductividad debería observarse en el caso de la perovskita de yterbio (Tabla 3.17), no obstante, es la de ytrio la que tiene una mayor conductividad tras la de lutecio. Podríamos suponer entonces, que la presencia de una pequeña cantidad de Yb^{2+} sería suficiente para disminuir su conductividad por debajo de la de Y. Este mismo hecho puede producirse en los compuestos de Eu, sin embargo, es

significativamente el catión más grande y presenta el menor poder polarizante, por tanto, un enlace TR-O más iónico, un GAP más grande y por tanto el menos semiconductor.

3.3.2. VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO

El estudio de la dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno permite determinar el tipo de portadores que contribuyen a la conductividad total para cada región de presión parcial de oxígeno. Asimismo proporciona información detallada sobre la química de defectos que opera en dichas regiones. La información general extraída sobre el carácter iónico, electrónico o mixto de la conductividad del compuesto es de utilidad para valorar las posibles aplicaciones del mismo.

Las medidas de conductividad a presión variable de oxígeno se llevaron a cabo en el dispositivo descrito en el Capítulo 2. El material fue calentado hasta 1173 K y sometido a un proceso de reducción (flujo de gas 5% H_2 /Ar) durante un periodo de tiempo de más de 24 horas con el fin de conseguir la mayor homogeneidad posible en la reducción. Una vez transcurrido ese tiempo, el sistema se considera en equilibrio y se corta el flujo de gas para que comience la oxidación de la muestra a estudiar. El sistema va incorporado lentamente oxígeno para equilibrarse con el exterior según se describió en la sección 2.5.2.

En la Figura 3.25 se representa la dependencia de la conductividad total en función de la presión parcial de oxígeno a 1173 K para el sistema Sr_2MNbO_6 con los diferentes cationes utilizados y sus correspondientes derivados por sustitución con titanio.

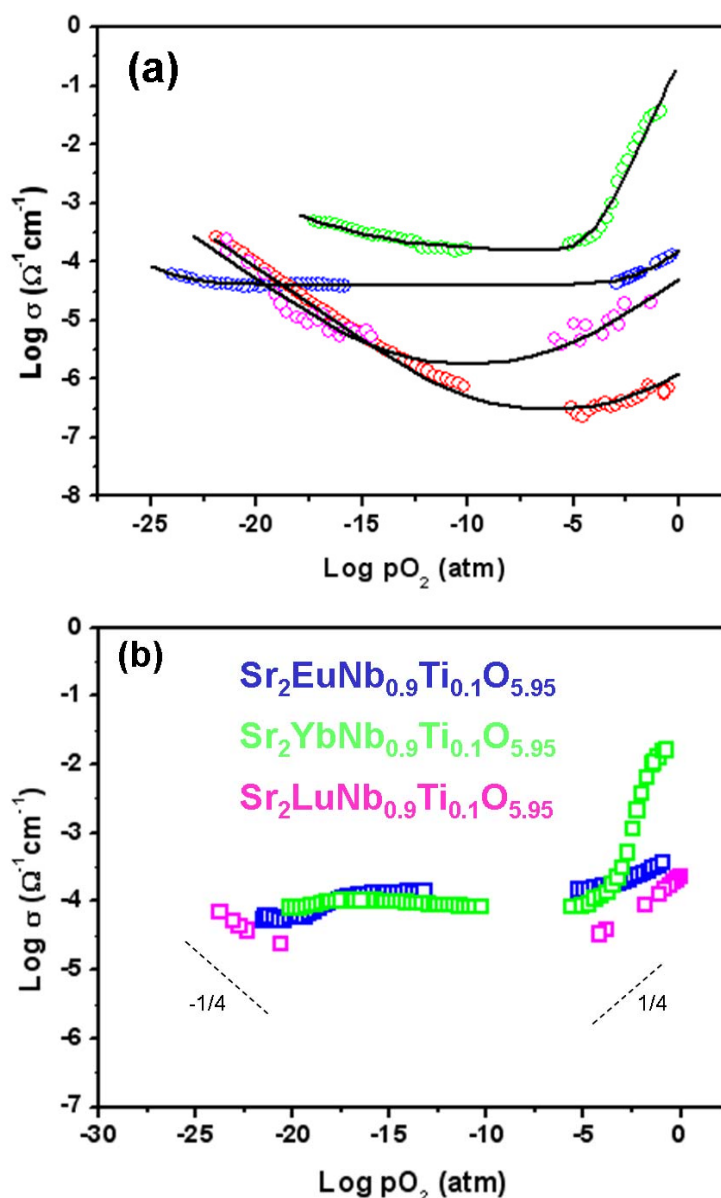


Fig. 3.25. Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno a 1173 K para (a) $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ (●), $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ (●), $\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$ (●), Sr_2YNbO_6 (●) y (b) muestras de Ti-sustituidas.

Las medidas realizadas nos sugieren los siguientes mecanismos de conducción.

En la región de alta $p\text{O}_2$ (desde 10^{-5} a 0.21 atm) la conductividad se incrementa con la presión parcial de oxígeno para las muestras de partida y las sustituidas sugiriendo una conductividad *tipo p*. El origen de este comportamiento es diferente para las muestras no sustituidas por un lado y las sustituidas por otro.

Los compuestos sin sustituir no presentan vacantes extrínsecas y de acuerdo con la caracterización magnética realizada, sus posibles cationes reducibles (sección 3.2) se

encuentran en sus máximos estados de oxidación, y por tanto, no pueden contribuir a los defectos químicos responsables de la conductividad *tipo p* observada; así, consideramos como hipótesis plausible que las muestras de partida, y probablemente las sustituidas con Ti^{4+} , $\text{Sr}_2\text{MnNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$, sean deficientes en cationes. La deficiencia catiónica en perovskitas, que ocurre frecuentemente en sitios A [23], está bien establecida por consideraciones cristaloquímicas, luego es posible que las posiciones del Sr en estos compuestos no estén completamente ocupadas. Lo más probable es que, dada la alta estabilidad de los cationes que ocupan la posición B y con objeto de mantener la electroneutralidad, el defecto formado sea tipo Schottky [24], y así la composición nominal de los materiales de partida, que justificaría entonces, una conductividad *tipo p*, sería $\text{Sr}_{2-y}\text{MnNbO}_{6-y}$.

La aniquilación de las vacantes oxígeno al aumentar la presión parcial de oxígeno podría considerarse el origen del aumento de la conductividad con la presión parcial de oxígeno. Este es el caso de las muestras sustituidas con Ti^{4+} a $x = 0.1$ (Figura 3.25b), en las que la conductividad *tipo p* puede explicarse no solo por la presencia de defectos Schottky sino también por la presencia de vacantes de oxígeno originadas por la sustitución aliovalente, las cuales se aniquilan a medida que incrementa la presión parcial de oxígeno de acuerdo con la ecuación de equilibrio de defectos dada por:



La constante de equilibrio vendrá dada por:

$$K_B = \frac{[h^{\cdot}]^2 \cdot [O_o^x]}{[V_o^{\cdot\cdot}] \cdot pO_2^{1/2}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Y la concentración de huecos y, por consiguiente, la conductividad electrónica en esta región vendría dada por el equilibrio:

$$\sigma_{elec} \propto [h^{\cdot}] = K_B^{1/2} [V_o^{\cdot\cdot}]^{1/2} (pO_2)^{1/4} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Si la concentración de vacantes intrínsecas debidas a la deficiencia catiónica en las muestras no sustituidas es mayor que las aniquiladas de acuerdo a la Ec. 3.5, entonces la $[V_o^{\bullet\bullet}]$ se puede considerar constante y se observaría una dependencia de $(p\text{O}_2)^{1/4}$ para la conductividad. Lo mismo ocurriría si la concentración de vacantes extrínsecas originadas por la sustitución de Ti^{4+} fuera mayor que las aniquiladas al aumentar la concentración de oxígeno.

Volviendo al análisis de nuestros datos experimentales, cabe destacar que algunos de los resultados de conductividad total obtenidos en el estadio final de estas medidas, al aire, ($p\text{O}_2 = 0.21 \text{ atm}$) no son idénticos a los calculados mediante espectroscopia de impedancia compleja en aire. Teniendo en cuenta que las primeras medidas se realizan tras un proceso de reducción y reoxidación y las segundas medidas en muestras recién preparadas al aire, podemos sospechar que el proceso de reducción no es reversible a nivel de defectos creados dado que los análisis de difracción de RX de los materiales tras estas medidas revelan que los compuestos no han sufrido cambios en su estructura media. Puesto que el diseño de la celda de medida no permite elegir el tiempo de estabilización, el análisis cuantitativo de los datos obtenidos en la zona de altas presiones de oxígeno no se ha tenido en consideración más que a efectos cualitativos. El efecto queda claro en el caso del $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ (Figura 3.25a) cuya conductividad *tipo p* se ajusta a una pendiente de casi 1, que carece de significado físico.

Por otro lado, en la región de bajas $p\text{O}_2$ (por debajo de 10^{-22} atm) la conductividad se incrementa con el decrecimiento de la presión parcial de oxígeno, como corresponde a una conducción electrónica *tipo n*.

En estos sistemas encontramos cuatro cationes reducibles: Eu^{3+} , Yb^{3+} en el caso correspondiente a cada una de estas tierras raras, Nb^{5+} en todas las muestras de cualquier sistema y Ti^{4+} además, en el caso de las muestras sustituidas. Cualquiera de estos pares redox $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ cumple el mismo equilibrio de defectos expresado por la siguiente ecuación por lo que es difícil asegurar cuál de ellos está actuando en cada caso y a cada presión parcial:



Sin embargo, como las medidas magnéticas han demostrado en el caso del europio, la reducción del Eu^{3+} se consigue incluso en condiciones suaves de reducción ($p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm), luego es probable que sea el europio el que participe en mayor medida en el mencionado equilibrio de defectos en las correspondientes muestras de europio. Por otro lado, para los demás compuestos no sustituidos formados por cationes de tierra rara no reducibles, se plantea la hipótesis de que sea el Nb^{5+} quien debido a las condiciones altamente reductoras ($p\text{O}_2 \approx 10^{-15}$ atm) se reduzca a Nb^{4+} [25]. No obstante conviene recordar que en el caso de la muestra (Sr_2YNbO_6) no se pudo detectar mediante susceptibilidad magnética la presencia de Nb^{4+} en condiciones reductoras de $p\text{O}_2=10^{-22}$ atm. Por tanto, el grado de reducción de niobio en estas muestras deber ser extremadamente pequeño, pero como es habitual una pequeña concentración de defectos puede ocasionar cambios importantes en las propiedades eléctricas.

Así, la correspondiente constante de equilibrio será:

$$K_e = \frac{[V_o^{\cdot\cdot}][e']^2 \cdot p\text{O}_2^{1/2}}{[O_o^x]} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Y la dependencia del número de portadores, o conductividad electrónica con la presión parcial sería:

$$\sigma_{elec} \propto [Eu'_{Eu}] = [e'] = K_e^{1/2} [V_o^{\cdot\cdot}]^{-1/2} (p\text{O}_2)^{-1/4} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Donde $[Eu'_{Eu}]$ podría ser $[Nb'_{Nb}]$ e incluso $[Ti'_{Ti}]$ en el caso de las muestras sustituidas con titanio. Como se puede ver en la Figura 3.25, tanto los compuestos de lutecio e ytrio como los Ti-sustituidos, muestran una dependencia de la conductividad de $(p\text{O}_2)^{-1/4}$ en la región de bajas presiones de oxígeno, mientras que para las muestras de europio e yterbio la dependencia observada para la conductividad es de $(p\text{O}_2)^{-1/6}$, sugiriendo que la $[V_o^{\cdot\cdot}]$ no puede considerarse constante.

Finalmente, para presiones parciales de oxígeno intermedias (en un rango de 10^{-20} a 10^{-15} atm) la conductividad total de las muestras parece ser constante, este comportamiento es usualmente atribuido al mecanismo de conducción iónica debido a

la movilidad de las vacantes de oxígeno. De nuevo, es necesario asumir la presencia de Sr no-estequiométrico en las muestras no sustituidas como responsable de la existencia de vacantes aniónicas antes de que tenga lugar el proceso de reducción, y por tanto de formación de vacantes oxígeno, a bajas $p\text{O}_2$.

Para los materiales Ti-sustituidos de europio fueron llevados a cabo algunas medidas con D_2O como agente humectante (indicado en la Fig. 3.26 con $*$) para determinar la posible conductividad protónica por análisis del efecto isotópico [26]. No se observó ningún efecto isotópico, sino valores similares de conductividad obtenidos en las mismas condiciones de $p\text{O}_2$ a pesar del uso del agente humectante (tanto D_2O como H_2O). Por tanto, se descartó la conductividad protónica en este material y en este sistema.

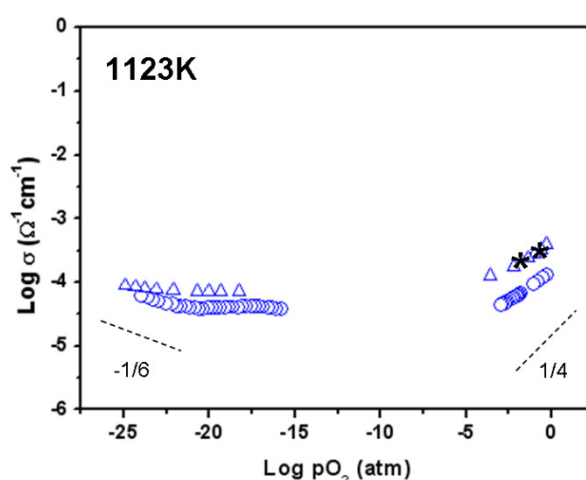


Fig. 3.26. Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ (o) y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ (Δ) a 1123 K. Los asteriscos (*) corresponden al experimento realizado burbujeando la mezcla de gases a través de D_2O .

Respecto a los compuestos de europio en los que se observa una dependencia $(p\text{O}_2)^{-1/6}$ de la conductividad en la región de bajas $p\text{O}_2$ (Figura 3.26), la conducción *tipo n* es dominante solo a muy bajas presiones de oxígeno. Esto indica que la cantidad de vacantes extrínsecas creadas por la sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} está próxima al máximo que la estructura puede tolerar, como ya se observó anteriormente en este capítulo, y así ni en condiciones más reductoras es posible incrementar el número de portadores a pesar de la presencia de cationes reducibles.

Por otro lado, en la muestra de $\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$ (Figura 3.27) se observa una mayor conductividad *tipo n* que para el resto de muestras de la serie sustituidas con titanio. Este comportamiento puede ser debido a que la reducción del Nb^{5+} a bajas $p\text{O}_2$ (el Lu^{3+} es un catión no reducible) se produce en mayor extensión para la misma $p\text{O}_2$, aportando mayor número de portadores de carga que en el caso de $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ y $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{5.9}$ donde la sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} , que ya ha creado vacantes extrínsecas, limita el incremento de la concentración de vacantes por la atmósfera reductora. De hecho para $x = 0.2$ ni siquiera se llega a apreciar la aparición de la región de semiconductividad *tipo n*. Por otro lado tanto para $x = 0$ como para $x = 0.1$ la dependencia $(p\text{O}_2)^{-1/4}$ de la conductividad en la región de bajas $p\text{O}_2$ indica que el mecanismo de reducción sigue el equilibrio de defectos previsto para la formación de Nb^{4+} o Ti^{3+} según el caso (Ecuaciones 3.11 y 3.12).

$$\sigma_{elec} \propto [\text{Nb}_{\text{Nb}}'] = [e'] = K_e^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2} (p\text{O}_2)^{-1/4} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

$$\sigma_{elec} \propto [\text{Ti}_{\text{Ti}}'] = [e'] = K_e^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2} (p\text{O}_2)^{-1/4} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

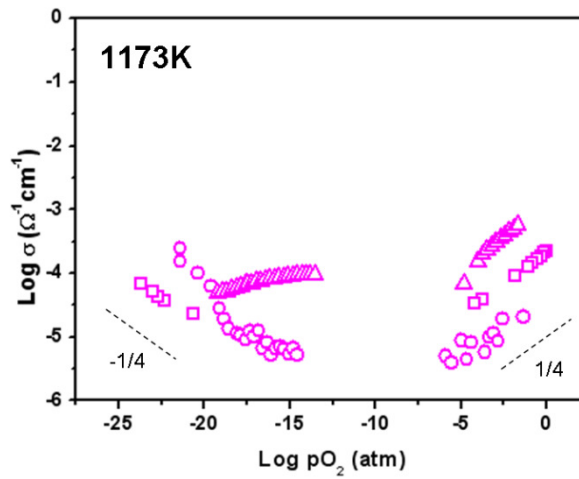


Fig. 3.27. Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno a 1173 K para $\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$ ($\circ$), $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ ($\square$) y $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{5.9}$ ($\triangle$).

Una estimación de las diferentes contribuciones a la conductividad total se obtiene usando la siguiente ecuación empírica ajustada a los datos recogidos.

$$\sigma_T = \sigma_i^o + \sigma_p^o (p\text{O}_2)^n + \sigma_n^o (p\text{O}_2)^{-m} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

donde σ_i^o , σ_p^o y σ_n^o son las contribuciones iónicas, *tipo p* y *tipo n* respectivamente extrapoladas a la condición de oxígeno puro. Los parámetros finales obtenidos del mejor ajuste para todas las muestras del sistema analizado vienen recogidos en la Tabla 3.18. Los exponentes n y m son constantes invariables, siendo valores con sentido físico cercanos a los determinados experimentalmente.

Tabla 3.18. Parámetros refinados para el ajuste de la conductividad experimental según la Ec. 3.13.

Composición nominal	x	σ_i^o (Scm^{-1})	σ_p^o (Scm^{-1})	n	σ_n^o (Scm^{-1})	m
$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1/4	$3.1 \cdot 10^{-10}$	-1/6
	0.1	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	1/4	$2.6 \cdot 10^{-11}$	-1/4
	0.15	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	1/4	$2.5 \cdot 10^{-10}$	-1/6
Sr_2YNbO_6	0	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	1/4	$8 \cdot 10^{-10}$	-1/4
$\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-1}$	1/4	$6.1 \cdot 10^{-7}$	-1/6
	0.1	$9 \cdot 10^{-5}$	$6.94 \cdot 10^{-2}$	1/4	-	-
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$	0	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	1/4	$5.0 \cdot 10^{-10}$	-1/4
	0.1	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1/4	$6.0 \cdot 10^{-11}$	-1/4
	0.2	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1/4	-	-

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 3.18, $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$ presenta la conductividad iónica más alta obtenida a un orden de magnitud de diferencia de la de $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ y varios órdenes de diferencia del resto de compuestos. Nuevamente parece plausible que las vacantes intrínsecas debidas a la deficiencia de Sr posibiliten la conductividad iónica en las muestras no sustituidas, si bien no puede darse una explicación clara de la diferencia encontrada en la conductividad iónica al no conocerse el número de vacantes intrínsecas. En cualquier caso estos datos obtenidos de un ajuste usando una fracción de datos que no corresponden claramente al equilibrio (los de altos $p\text{O}_2$) deben ser tomados con cautela.

Por otro lado, se observa una mejora en σ_i a medida que aumenta el grado de sustitución, a excepción del $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ que parece disminuir, pero muy ligeramente. Posiblemente si el número de vacantes intrínsecas ya es elevado en la muestra sin sustituir un aumento de estas podría llevar a asociación defectos que limiten su movilidad. Quizás en un futuro merezca la pena profundizar en este sistema al tratarse del mejor conductor iónico encontrado entre los compuestos sustituidos analizados.

3.3.3. TÉCNICA DE POLARIZACIÓN DE ELECTRODOS (ION BLOCKING)

Con objeto de constatar la presencia de una contribución iónica no despreciable en algunas de estas muestras, de acuerdo a la interpretación de la variación de la conductividad con la presión parcial de oxígeno, se llevaron a cabo experimentos mediante polarización de electrodos o *ion-blocking*. Tales medidas solo pueden ser realizadas en compuestos con una conductividad iónica apreciable con los que además, se puedan preparar muestras sinterizadas con elevadas compacidades. Así pues, aunque lo deseable hubiera sido analizar $\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$, la baja compacidad alcanzada (ver Tabla C1) desaconsejó su empleo y en cambio se eligieron $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$, con la que pudo prepararse una pastilla densa (>92%) y $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$, con la que pudo prepararse una pastilla densa (98%).

En el caso de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ la medida se realizó aplicando un potencial de polarización desde 10 mV hasta 1200 mV y en un intervalo de temperatura de 1223 K a 1073 K, obteniendo así las condiciones reductoras necesarias (sección 2.5.3). En la Figura 3.28a se representa la variación de la intensidad con el tiempo para la muestra $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ medida a 1123 K. Para un potencial dado, la corriente decae con el paso del tiempo a medida que se va extrayendo el oxígeno del lado del electrodo bloqueante, hasta alcanzar un valor constante y se establece el equilibrio de oxígeno entre el electrodo bloqueante y reversible dado por la ley de Nernst. En la Figura 3.28b se muestra la curva de polarización, corriente electrónica frente a potenciales aplicados. Al principio la corriente es muy baja en la zona de potenciales bajos (a $p\text{O}_2$ no muy bajas) y a partir de un determinado potencial la corriente electrónica comienza a ser considerable y a aumentar más rápidamente [27]. A medida que la temperatura va disminuyendo, este comienzo del aumento de la corriente es desplazado hacia

potenciales más elevados, lo que en definitiva significa que para obtener valores de conductividad relativamente altos debemos ir hacia valores de $p\text{O}_2$ cada vez más bajos.

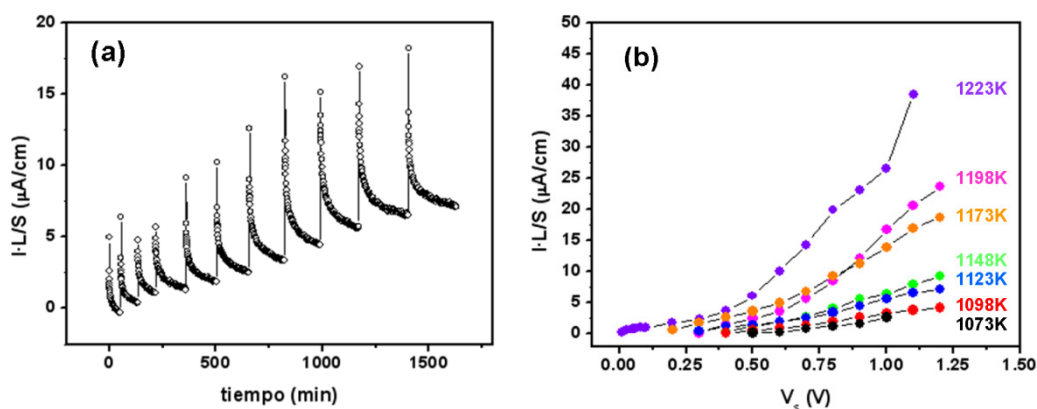


Fig. 3.28. Variación de la corriente para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ durante experimentos de bloqueo de electrodos en función del tiempo y para diferentes potenciales aplicados a 1123 K (a) y variación de la corriente electrónica frente al potencial de polarización a diferentes temperaturas (b).

En la Fig. 3.29 se muestran los resultados de conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno en el electrodo bloqueante, para la muestra $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ en el intervalo de 1223 K a 1073 K. Se observa que la conductividad electrónica disminuye con la temperatura y que para cada temperatura se produce un aumento de la conductividad con la disminución de la $p\text{O}_2$ debido a una mayor generación de portadores electrónicos Eu_{Eu}' procedentes de la reducción del Eu^{3+} a Eu^{2+} . Como se ha indicado anteriormente, las medidas magnéticas de las muestras tratadas bajo diferentes atmósferas de $p\text{O}_2$ dentro de este rango revelan la existencia de Eu^{3+} y Eu^{2+} como únicos iones magnéticos aunque no puedan descartarse la formación de muy pequeñas cantidades de Nb^{4+} y/o Ti^{3+} ; luego el par redox $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ es el principal responsable de la conducción electrónica *tipo n* en $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$. Bajo condiciones más severas de reducción ($p\text{O}_2 = 10^{-19}$ - 10^{-21} atm) parece ocurrir un efecto de saturación, es más, la conductividad electrónica alcanza su valor máximo a una presión de oxígeno de alrededor de 10^{-19} atm, manteniéndose luego constante. Esto puede estar relacionado con un límite de concentración de vacantes aniónicas que la estructura puede tolerar desde que, de acuerdo con la ecuación 3.11, la conducción *tipo p* evoluciona con la creación de vacantes de oxígeno.

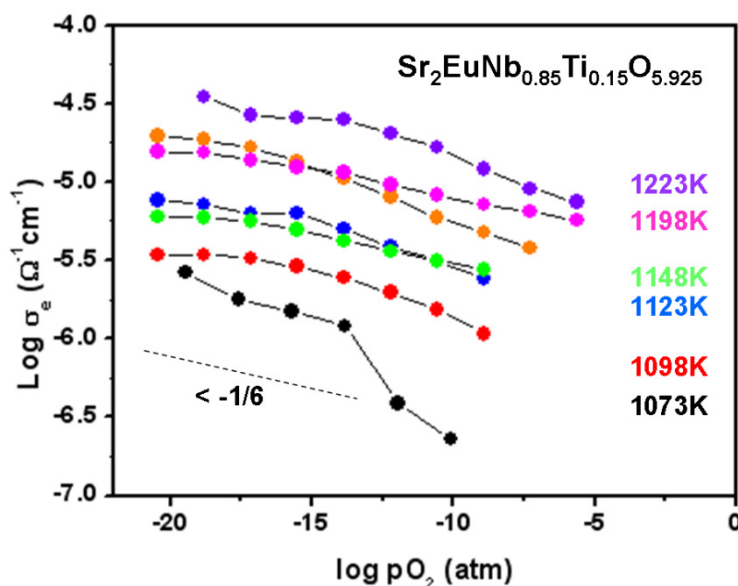


Fig. 3.29. Conductividad electrónica para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ en función de la presión parcial de oxígeno tomada a diferentes temperaturas.

Las curvas de la Figura 3.29 presentan en su gran mayoría pendientes inferiores pero próximas a $-1/6$ tal y como es de esperar según la propia química de defectos del material descrita en la sección 3.3.2., que hemos asociado a la localización de electrones y saltos bajo un campo eléctrico desde el Eu^{2+} hacia el Eu^{3+} . Las pequeñas desviaciones en las pendientes pueden ser debidas a una cinética de la reacción de reducción que nos aleja del equilibrio a cada temperatura.

El proceso de conducción para una determinada presión parcial de oxígeno necesita una determinada energía de activación, y así la conductividad electrónica aumenta con el aumento de la temperatura, debido a la presencia de un mayor número de portadores que alcanzan esa Ea.

La Figura 3.30 muestra el comportamiento de Arrhenius para la conductividad electrónica a dos presiones parciales de oxígeno diferentes para una determinada temperatura (1123 K). Cuando la conductividad electrónica se mide por la técnica de polarización de electrodos y la conductividad total se determina por espectroscopia de impedancia compleja a una $p\text{O}_2$ y temperatura dadas (1123 K en este caso), la conductividad iónica se obtiene restando la primera a la segunda. Por ejemplo, a $p\text{O}_2 = 10^{-20}$ atm la conductividad electrónica obtenida es $5.9 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ y la conductividad total $7.2 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, luego la conductividad iónica resultante será $6.6 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$,

concordante con el valor refinado en la Tabla 3.17 ($\sigma_i = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) confirmando la contribución de la conducción iónica a la conductividad de este material y verificando la idoneidad del ajuste seguido en la ecuación 3.11. para el cálculo de la misma utilizando las medidas de conductividad en diferentes condiciones de $p\text{O}_2$ [28].

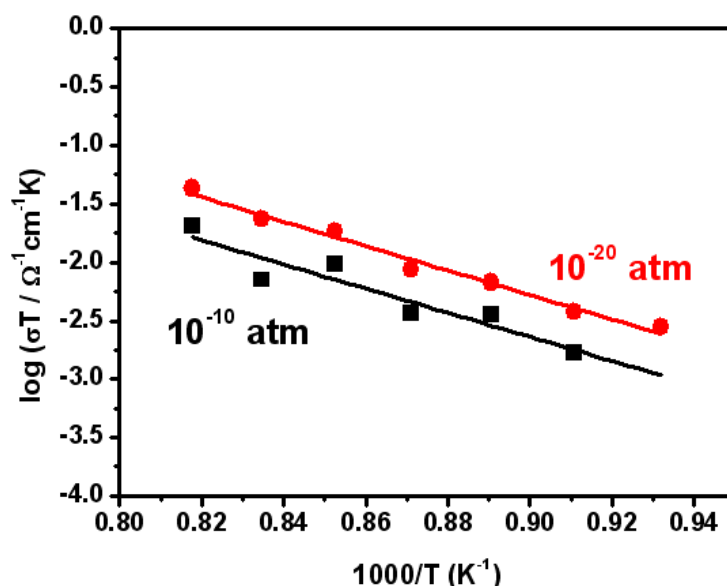


Fig. 3.30. Comportamiento Arrhenius para la conductividad electrónica a 1123 K de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ para $p\text{O}_2 = 10^{-10} \text{ atm}$ y 10^{-20} atm .

Para la serie del lutecio, esta medida de polarización se ha realizado sobre una pastilla de $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ con una compacidad del 98%. El potencial de polarización aplicado se varió desde 10 mV hasta 1200 mV y en un intervalo de temperatura de 1173 K a 1123 K. La Figura 3.31a muestra la curva de equilibrio I-V para dos temperaturas dadas. Los datos recogidos sugieren que el sistema se estabiliza solo a partir de potenciales altos ($\sim 300\text{mV}$).

En la Fig.3.31b se muestran los resultados de conductividad en función de la presión parcial de oxígeno en el electrodo bloqueante, para la muestra $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ a 1173 K y 1123 K. Al igual que en la serie del europio, la conductividad electrónica disminuye con la bajada de temperatura. Sin embargo, la conductividad apenas aumenta con la disminución de la $p\text{O}_2$. El Lu^{3+} es un catión no reducible, por lo tanto, el proceso de conducción electrónica *tipo n*, en este caso, puede deberse a la reducción del Nb^{5+} a Nb^{4+} que se produce a presiones parciales de oxígeno más bajas.

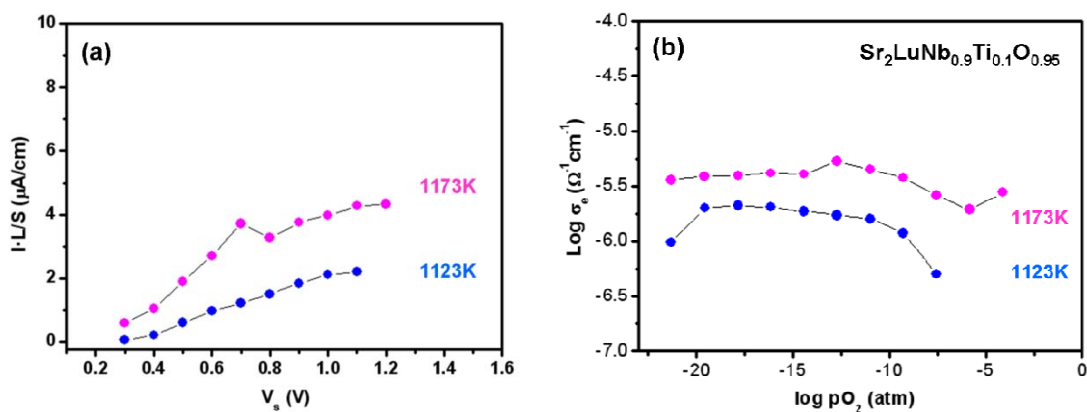


Fig. 3.31. Variación de la corriente electrónica frente al potencial de polarización (a) a 1173 K y 1123 K y (b) conductividad electrónica para $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ en función de la presión parcial de oxígeno tomada a dichas temperaturas.

Para el cálculo de la contribución a la conductividad iónica de este compuesto se han considerado tanto las conductividades obtenidas mediante polarización de electrodos como las obtenidas mediante la variación de presiones parciales de oxígeno tal y como se ha explicado en el caso de europio. Por ejemplo, a $p\text{O}_2 = 10^{-20}$ atm la conductividad electrónica obtenida es $3.75 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ y la conductividad total $2.25 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, luego la conductividad iónica resultante será $1.875 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, concordante con el valor refinado en la Tabla 3.17 ($\sigma_i = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) confirmando nuevamente la contribución de la conducción iónica a la conductividad de este material utilizando las medidas de conductividad en diferentes condiciones de $p\text{O}_2$ y verificando la idoneidad del ajuste seguido en la ecuación 3.11 para el cálculo de la misma al menos en estos casos.

Merece una especial atención el caso de $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ya que se ha visto que presenta la conductividad iónica más alta obtenida en estos sistemas. Sin embargo, estas muestras no se han podido medir mediante esta técnica de polarización debido a que las compacidades alcanzadas en pastillas sinterizadas no eran lo suficientemente altas para poder llevar a cabo dicha medida. No obstante, en un futuro sería de gran interés poder realizar un estudio más profundo de este sistema.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
2. Filipev, V.S. and E.G. Fesenko, *Symmetry and lattice parameters of some composite perovskites*. Soviet Physics Crystallography, USSR, 1966. **10**(5): p. 532-534.
3. Kupriyanov and Filip'ev, *An X-ray study of small distortions of complex perovskites*. Kristallografiya, 1963. **8**(3): p. 356-362.
4. Yang, J.H., et al., *The crystal structure of the B-site ordered complex perovskite $\text{Sr}(\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$* . Acta Crystallographica Section B, 1999. **55**(3): p. 348-354.
5. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
6. Howard, C.J., et al., *Structures of the ordered double perovskites Sr_2YTbO_6 and Sr_2YNbO_6* . Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2005. **61**(3): p. 258-262.
7. Woodward, P., R.-D. Hoffmann, and A.W. Sleight, *Order-disorder in $\text{A}_2\text{M}_3+\text{M}_5+\text{O}_6$ perovskites*. Journal of Materials Research, 1994. **9**(08): p. 2118-2127.
8. Barnes, P.W., M.W. Lufaso, and P.M. Woodward, *Structure determination of $\text{A}_2\text{M}_3+\text{TaO}_6$ and $\text{A}_2\text{M}_3+\text{NbO}_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry*. Acta Crystallographica Section B, 2006. **62**(3): p. 384-396.
9. Tao, J. Canales-Vázquez, and J.T.S. Irvine, *Structural and Electrical Properties of the Perovskite Oxide $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$* . Chemistry of Materials, 2004. **16**(11): p. 2309-2316.
10. Trinh, T.T. and V. Thangadurai, *Effect of Ti substitution for Nb in double perovskite-type $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ on chemical stability and electrical conductivity*. Electrochimica Acta, 2010. **56**(1): p. 227-234.
11. Morrish, A.H., *The physical principles of magnetism*. 2001, New York: IEEE Press. 1-XV, 680 p.
12. Shu-Xiu, Z., et al., *Determination of rare earth impurities in ultrapure europium oxide by inductively-coupled plasma mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 1995. **314**(3): p. 193-201.
13. Henmi, K., Y. Hinatsu, and N.M. Masaki, *Crystal Structures and Magnetic Properties of Ordered Perovskites $\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ ($\text{Ln}=\text{Lanthanide Elements}$)*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **148**(2): p. 353-360.

14. Kanaiwa, Y., M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of ordered perovskites $\text{Sr}_2\text{LnTaO}_6$ ($\text{Ln} = \text{lanthanides}$)*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**(11): p. 1825-1836.
15. Bauerle, J.E., *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**(12): p. 2657-2670.
16. Vandijk, T. and A.J. Burggraaf, *GRAIN-BOUNDARY EFFECTS ON IONIC-CONDUCTIVITY IN CERAMIC GDXZR1-XO2-(X-2) SOLID-SOLUTIONS*. PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH, 1981. **63**(1): p. 229-240.
17. Boukamp, B.A., *A package for impedance/admittance data analysis*. Solid State Ionics, 1986. **18–19, Part 1**(0): p. 136-140.
18. Cole, K.S. and R.H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*. The Journal of Chemical Physics, 1941. **9**(4): p. 341-351.
19. Mizoguchi, H. and P.M. Woodward, *Electronic Structure Studies of Main Group Oxides Possessing Edge-Sharing Octahedra: Implications for the Design of Transparent Conducting Oxides*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5233-5248.
20. Mizoguchi, H., et al., *Strong Near-Infrared Luminescence in BaSnO_3* . Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(31): p. 9796-9800.
21. http://www.uv.es/~borrasj/ingenieria_web/temas/Tema_4/enlace_ionico.pdf
22. Eng, H.W., et al., *Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **175**(1): p. 94-109.
23. Mitchell, R.H., *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press Inc. ed, ed. A.P. Inc. 2002: Almaz Press Inc.
24. Tilley, R.J.D., *Defects in solids*. 2008: ed. John Wiley & Sons.
25. McColm, T.D. and J.T.S. Irvine, *Structural and property investigations of Strontium Galloniobate*. Solid State Ionics, 2002. **152–153**(0): p. 615-623.
26. Hatchwell, C., N. Bonanos, and M. Mogensen, *Fabrication and electrical characterisation of strontium and titanium-doped lanthanum scandate*. Solid State Ionics, 2003. **162–163**(0): p. 93-98.
27. Lopez Morrero, D., *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CONDUCTORES IÓNICOS BASADOS EN $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* , in *Departamento de Química Inorgánica*. 2006, Universidad de la Laguna: Tenerife. p. 408.

28. Maupoey, Z., et al., *The role of the $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ redox-pair in the electrical properties of $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ oxides*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(34): p. 18033-18042.

Capítulo 4. Sistema M_2MgTiO_6 y sus derivados sustituídos.

A lo largo de este capítulo se presenta el estudio de perovskitas dobles de composición M_2MgTiO_6 y sus derivados sustituidos, $M_{2-x}(Ca,Sr)_xMgTiO_{6-\delta}$, siendo M un catión trivalente perteneciente al grupo de los lantánidos: La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} . La sustitución aliovalente en A del catión de M^{3+} por otro catión divalente con tamaño similar (Ca^{2+} o Sr^{2+}) podría proporcionar nuevas propiedades eléctricas a este tipo de perovskitas al variar su contenido en oxígeno. La elección de un catión sustituyente u otro viene determinado por el tamaño de la tierra rara a sustituir. Según estudios previos [1, 2], para el La^{3+} el mejor dopante sería Sr^{2+} , mientras que para los demás cationes trivalentes de tierras raras, será Ca^{2+} . Así pues, se ha estudiado el efecto de estas sustituciones, en la posición A de la perovskita sobre los procesos de conducción de carga en muestras en las que el grado de sustitución en algunos casos es $x \leq 0.3$.

4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Siguiendo con la metodología habitual, el primer análisis estructural de estos compuestos, preparados en forma policristalina, se realizó por difracción de rayos X en polvo y por refinamiento de la estructura mediante el método Rietveld [3] a partir de los correspondientes datos de difracción. Los datos recogidos mediante el refinamiento Rietveld indican una gran distorsión de los octaedros BO_6 . Los parámetros cristalinos obtenidos muestran una gran similitud con los obtenidos para el sistema $Sr_2MgNb_{1-x}Ti_xO_{6-\delta}$ en cuanto a que ambas series pueden ser descritas como perovskitas dobles pertenecientes al grupo espacial $P2_1/n$.

4.1.1.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $La_{2-x}Sr_xMgTiO_{6-\delta}$

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los diagramas de difracción para las muestras de La_2MgTiO_6 y $La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ respectivamente. Los resultados obtenidos del refinamiento confirman la presencia de una única fase perteneciente al sistema monoclinico $P2_1/n$ [4-6]. En todos los casos existe un buen acuerdo entre los datos de difracción y el modelo estructural recogido en las Tablas 4.1 y 4.2.

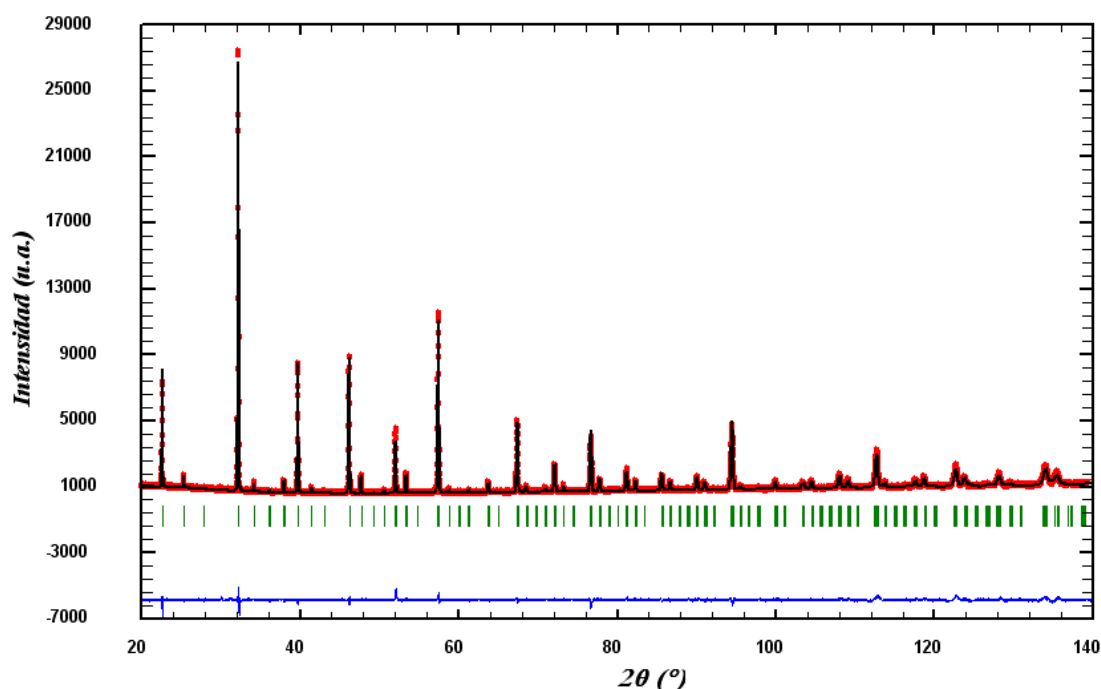


Fig. 4.1. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para La_2MgTiO_6 ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.1. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.1. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste Rietveld de La_2MgTiO_6

Átomo	La	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.500(2)	0.5	0	0.199(3)	0.280(3)	0.586(3)
y/b	0.4719(1)	0	0.5	0.285(4)	0.688(3)	0.007(1)
z/c	0.250(1)	0	0	0.017(2)	0.055(2)	0.261(3)
Grupo espacial: $P2_1/n$ (#14)						
a (Å) = 5.55005(8) b (Å) = 5.55923(7) c (Å) = 7.8446(1) β (°) = 90.026(3)						
V (Å ³) = 242.028(4)						
R_{wp} = 5.25% R_{exp} = 3.17% R_B = 6.98% χ^2 = 2.98						
Composición : $La_{1.950(5)}Mg_{0.873(8)}Ti_{1.127(8)}O_{6-\delta}$						

Cabe destacar que la composición determinada tras el refinamiento estructural parece indicar la existencia de una ligera deficiencia de lantano. Dado que existe también un exceso de titanio, el defecto de carga podría suponerse compensado con el defecto de antisitio Ti_{Mg}^{2+} . Esto indicaría que la deficiencia de lantano observada podría no conllevar vacantes aniónicas en este sistema. No obstante, dada la pequeña diferencia entre los números atómicos de Mg y Ti, deben considerarse los valores obtenidos en

esta serie y en las demás con cierta cautela, si bien los datos obtenidos por EDS (sección 4.1.2.) parecen apoyar esta hipótesis al ser próximos los valores de la relación Mg/Ti determinados independientemente $Mg/Ti = 0.77$ (DRX) y 0.81 (EDS).

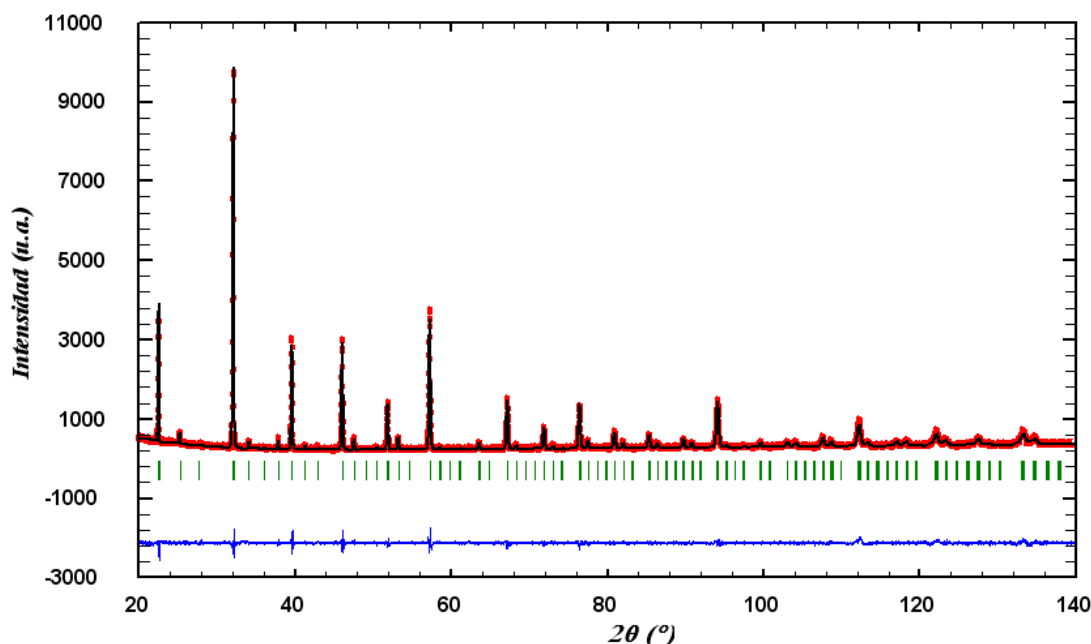


Fig. 4.2. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.2. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.2. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste Rietveld de $La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$

Átomo	La	Sr	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sítio	4e	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.498(2)	0.498(2)	0.5	0.0	0.197(7)	0.295(7)	0.579(7)
y/b	0.4730(2)	0.4730(2)	0.0	0.5	0.267(7)	0.697(8)	0.008(2)
z/c	0.249(1)	0.249(1)	0.0	0.0	0.001(5)	0.046(5)	0.25(1)
Grupo espacial: P2 ₁ /n (#14)							
a (Å) = 5.5662(3)		b (Å) = 5.5720(3)		c (Å) = 7.8686(5)		β (°) = 90.01(2)	
V (Å ³) = 244.04(2)							
R _{wp} = 7.31%		R _{exp} = 5.30%		R _B = 3.9%		χ ² = 2.00	
Composição : La _{1.837(7)} Sr _{0.163(7)} Mg _{0.97(1)} Ti _{1.03(1)} O _{6-δ}							

En el caso de la muestra sustituida, por el contrario, se observa (Tabla 4.2) que estos defectos de antisitio parecen menos importantes, aproximándose la relación Mg/Ti a la

unidad (0.94 por DRX, 0.88 por EDS). Así, el defecto de carga introducido de acuerdo a una cantidad de estroncio determinada, sí podría efectivamente, originar vacantes en la perovskita. La cantidad de Sr^{2+} refinada está en exceso respecto a la composición nominal para grados de sustitución bajos ($x = 0.1$) mientras que para $x = 0.20$ la segregación de fases secundarias es evidente (ver Fig. A.3 y Tabla A.3 del anexo) por lo que no fueron probados grados de sustitución más altos. Por otro lado, como cabría esperar, el volumen de celda aumenta ligeramente (0.8%) con la introducción de Sr^{2+} en posiciones de La^{3+} , debido al mayor tamaño de Sr^{2+} respecto a La^{3+} ($r^{XII}(La^{3+}) = 1.36\text{\AA}$, $r^{XII}(Sr^{2+}) = 1.44\text{\AA}$). Por otro lado, de existir efectivamente los defectos de antisitio mencionados en la sustitución de Mg^{2+} por Ti^{4+} , habrían proporcionado una celda más pequeña que la del compuesto de partida.

4.1.1.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$

En los primeros estudios por difracción de rayos X realizados para esta serie se observaron máximos de difracción correspondientes al reactivo de partida, óxido de neodimio, en todas las muestras sustituidas. Se aumentó entonces la temperatura de síntesis, tal y como se describe en el Capítulo 2, como solución a la posible falta de reacción de los compuestos de partida que podían haber causado la presencia del óxido. El resultado obtenido no fue el deseado ya que el diagrama de difracción seguía mostrando la presencia de óxido de neodimio, siendo en todos los casos una cantidad constante. Dado que no fue posible obtener fases más puras se optó por eliminar la impureza mediante su disolución. Para ello se trató la muestra sintetizada con la mínima cantidad posible de ácido nítrico seguida de una filtración al vacío. Las Figuras de la 4.3 a la 4.6 muestran los diagramas obtenidos una vez eliminado el exceso de óxido de neodimio mediante ácido nítrico. Esta vía ha facilitado la obtención de muestras puras hasta un grado nominal de sustitución de $x = 0.3$. Dado el proceso de síntesis, la caracterización completa de estas muestras requiere prestar especial atención a las composiciones determinadas por refinamiento Rietveld, que se muestran en las Tablas 4.3 a 4.6 y su comparación con las razones Mg/Ti obtenidas por EDS que se muestran en la Tabla 4.12 de la sección 4.1.2.

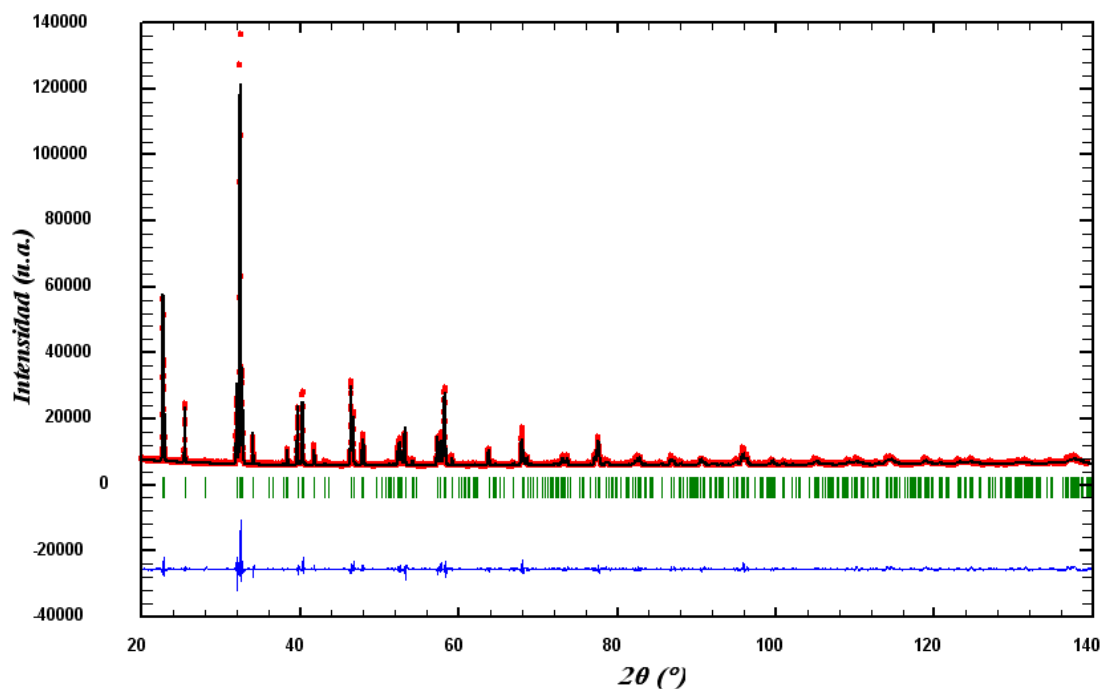


Fig. 4.3. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para Nd_2MgTiO_6 ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.3. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.3. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste Rietveld de Nd_2MgTiO_6

Átomo	Nd	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.4898(6)	0.5	0	0.221(1)	0.293(7)	0.596(2)
y/b	0.4529(2)	0	0.5	0.216(9)	0.718(9)	0.035(2)
z/c	0.2502(7)	0	0	0.052(6)	0.043(6)	0.255(7)

Grupo espacial: $P2_1/n$ (#14)

$$a \text{ (Å)} = 5.4648(1) \quad b \text{ (Å)} = 5.5880(1) \quad c \text{ (Å)} = 7.7746(2) \quad \beta \text{ (°)} = 90.029(2)$$

$$V \text{ (Å}^3\text{)} = 237.48(5)$$

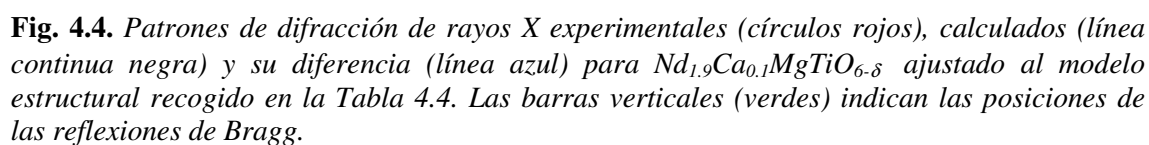
$$R_{wp} = 3.82\%$$

$$R_{exp} = 1.2\%$$

$$R_B = 4.07\%$$

$$\chi^2 = 10.2$$

Composición : $Nd_{1.990(2)}Mg_{1.00(2)}Ti_{1.00(2)}O_{6-\delta}$



Rietveld de $Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$

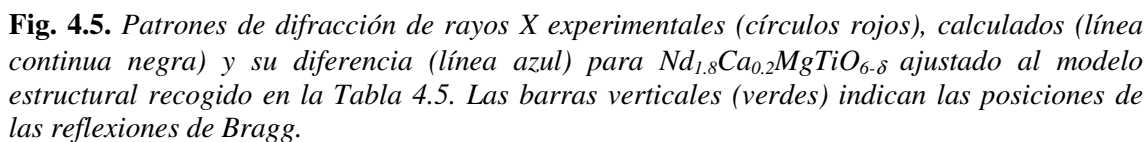
Grupo espacial: $P2_1/n$ (#14)

$$a \text{ (\AA)} = 5.4579(5) \quad b \text{ (\AA)} = 5.5726(5) \quad c \text{ (\AA)} = 7.7656(6) \quad \beta \text{ (}^\circ\text{)} = 90.004(6)$$

$$V (\text{\AA}^3) = 236.189(4)$$

$$\mathbf{R}_{\text{wp}} = 4.17\% \quad \mathbf{R}_{\text{exp}} = 2.29\% \quad \mathbf{R}_{\text{B}} = 11.5\% \quad \chi^2 = 3.47$$

Composición : Nd_{1.954(4)}Ca_{0.046(4)}Mg_{0.90(2)}Ti_{1.10(2)}O_{6-δ}



Rietveld de $Nd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$

Grupo espacial: $P2_1/n$ (#14)

$$a \text{ (\AA)} = 5.4645(1) \quad b \text{ (\AA)} = 5.5745(1) \quad c \text{ (\AA)} = 7.7710(1) \quad \beta \text{ (}^\circ\text{)} = 90.02(1)$$

$$V (\text{\AA}^3) = 236.720(8)$$

$$\mathbf{R}_{\text{wp}} = 3.14\% \quad \mathbf{R}_{\text{exp}} = 2.40\% \quad \mathbf{R}_{\text{B}} = 9.27\% \quad \chi^2 = 1.77$$

Composición : Nd_{1.786(3)}Ca_{0.214(3)}Mg_{0.79(1)}Ti_{1.21(1)} O_{6-δ}

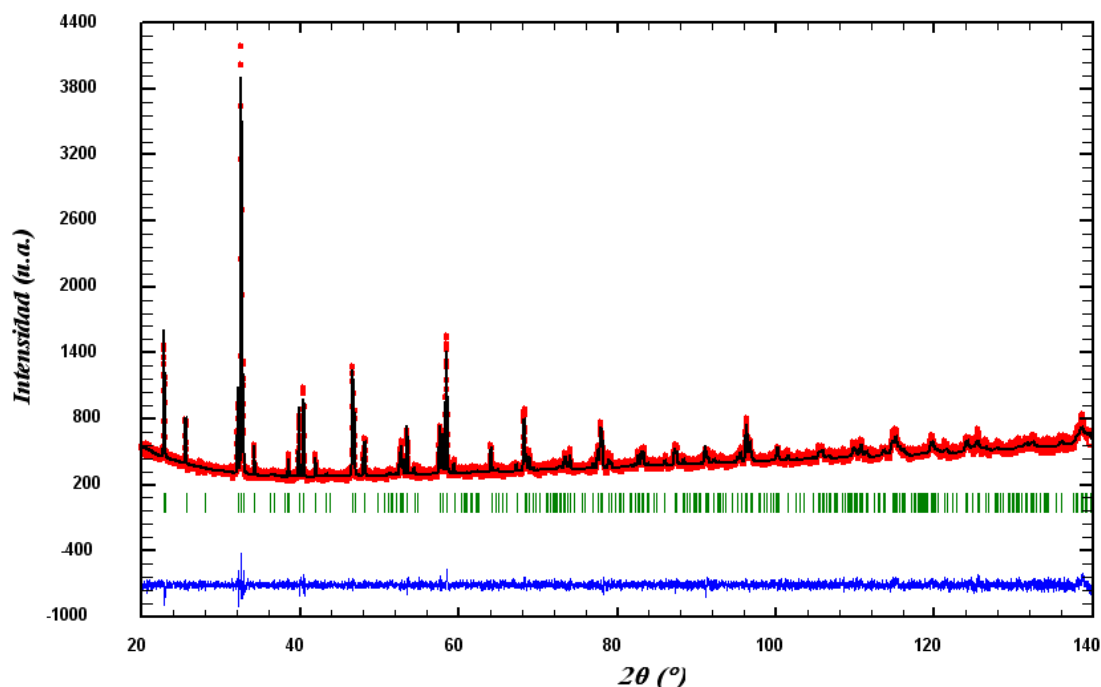


Fig. 4.6. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $Nd_{1.7}Ca_{0.3}MgTiO_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.6. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.6. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste

Rietveld de Nd _{1.7} Ca _{0.3} MgTiO _{6-δ}							
Átomo	Nd	Ca	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.4924(5)	0.4924(5)	0.5	0.0	0.240(4)	0.317(3)	0.587(1)
y/b	0.4541(1)	0.4541(1)	0.0	0.5	0.189(4)	0.717(4)	0.026(1)
z/c	0.2506(6)	0.2506(6)	0.0	0.0	0.048(4)	0.045(4)	0.268(2)
Grupo espacial: P2 ₁ /n (#14)							
a (Å) = 5.44465(7)		b (Å) = 5.55997(7)		c (Å) = 7.7443(1)		β (°) = 89.999(6)	
V (Å ³) = 234.438(5)							
R _{wp} = 3.97%		R _{exp} = 2.02%		R _B = 6.86%		χ ² = 4.20	
Composición : Nd _{1.762(2)} Ca _{0.238(2)} Mg _{1.00(6)} Ti _{1.00(6)} O _{6-δ}							

Dado el método de síntesis empleado, que ha involucrado la eliminación de una impureza por disolución de la misma, lo primero que conviene señalar es que se confirma que a mayor contenido en calcio en la composición nominal, mayor contenido en calcio en la composición determinada por refinamiento Rietveld. No obstante parece alcanzarse el límite en contenidos reales de Ca^{2+} cercanos a $x = 0.2$ (ver Tablas 4.4-4.6). Así, parece además indicarlo el hecho de que muestras con un contenido nominal mayor que $x = 0.3$, en concreto, $Nd_{1.6}Ca_{0.4}MgTiO_{5.8}$ y $Nd_{1.5}Ca_{0.5}MgTiO_{5.75}$ (ver Fig. A.4 y

A.5) preparadas mediante el mismo procedimiento; aunque reflejen en sus diagramas de difracción tan solo las reflexiones correspondientes a la perovskita doble, los estudios de microscopía electrónica de barrido revelaron la presencia de distintas impurezas, presentadas en la sección 4.1.2.

La evolución de los parámetros de celda y el volumen en función del contenido de Ca^{2+} vienen reflejados en la Figura 4.7. El volumen de celda decrece, aunque en un porcentaje muy pequeño a medida que aumenta el valor de x en $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$ lo que es aparentemente contradictorio, pues la sustitución de Nd^{3+} por Ca^{2+} aumenta el promedio de radio iónico en las posiciones A. No obstante, hay que tener en cuenta que a su vez dicha sustitución causa un desequilibrio de carga. Para contrarrestar este desequilibrio podemos suponer dos mecanismos de compensación de carga. El primero consistiría en la formación de vacantes de oxígeno debidas a la sustitución aliovalente, sin embargo, en este sentido, el volumen de celda esperado sería mayor debido a la relajación de la red, lo que se uniría al mayor radio del Ca^{2+} respecto al de Nd^{3+} . Un segundo mecanismo consistiría en la formación de defectos antisitio de Ti^{4+} en posiciones B' y B'' [7] lo que crearía un desorden parcial en la subestructura B de la red cristalina. El Ti^{4+} , con un tamaño de radio más pequeño ($r^{VI} = 0.605\text{\AA}$) quedaría sustituyendo al Mg^{2+} ($r^{VI} = 0.72\text{\AA}$). Como resultado, el tamaño del octaedro $B-O_6$ disminuye lo que provocaría una disminución a su vez de los parámetros cristalinos de la celda unidad de $A_2B'B''O_6$ con el aumento de la concentración de Ca^{2+} , y así, como resultado, el volumen total de celda sería un compromiso entre la diferencia de tamaños de Ca^{2+} y Nd^{3+} (+5,5%) y la de Mg^{2+} frente a Ti^{4+} (-16%). Dependiendo de qué mecanismo de compensación de carga predomine podría observarse bien una disminución ligera de volumen, en el caso de que sean los defectos de antisitio, bien un aumento claro si fuera la creación de vacantes. Volviendo de nuevo a la variación observada en la Fig. 4.7, puede deducirse que la formación de vacantes no es predominante como mecanismo compensatorio de carga y que sí podría serlo la formación de defectos de antisitio. No obstante, la relación en la que ambos participan para la compensación de carga no parece ser constante, pues no se observa claramente una tendencia lineal que cabría esperar para una solución sólida ideal en todos los grados de sustitución.

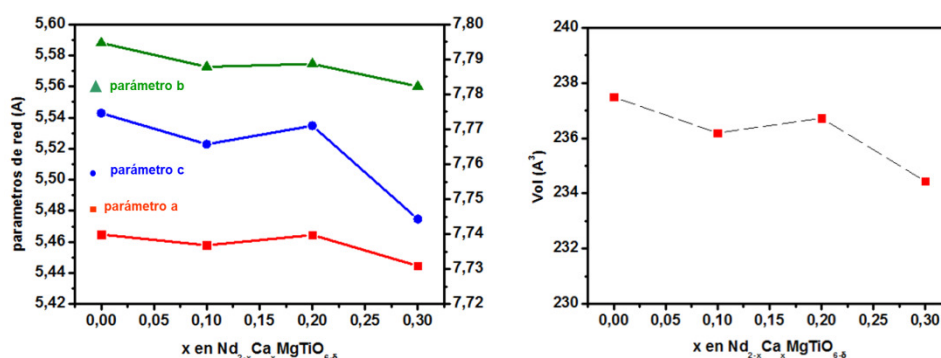


Fig. 4.7. Variación de los parámetros de red y volumen en función del contenido en Ca.

Esta suposición parece confirmada a la vista de la variación de la relación Mg/Ti determinada por DRX que disminuye desde 0.99, prácticamente la nominal, hasta 0.65 en el caso de $x = 0.2$. Para $x = 0.3$, la información encontrada es contradictoria, pues mientras que la composición indica que el contenido en calcio no se ha conseguido incrementar demasiado, el mecanismo de formación de vacantes parecería predominante, al no observarse exceso de Ti y defecto de Mg, si bien no se refleja en un aumento de volumen. La misma tendencia en cuanto a variación de composición es observada en las composiciones determinadas por EDS. Por tanto, la información obtenida de la muestra con $x = 0.3$, aconseja una atención especial a la hora de interpretar la variación de las propiedades eléctricas con el contenido en Ca^{2+} . En cualquier caso sería conveniente analizarla mediante difracción de neutrones para conocer más detalles estructurales y composicionales, incluyendo el contenido en oxígeno.

4.1.1.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$

En las Figuras 4.8 y 4.9 se presentan los diagramas de difracción para las muestras Eu_2MgTiO_6 y $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$. Los datos recogidos en las Tablas 4.7 y 4.8 corresponden al resultado del modelo estructural utilizado para el refinamiento con su correspondiente composición refinada. En ambos casos existe un buen acuerdo entre los datos de difracción y el modelo estructural.

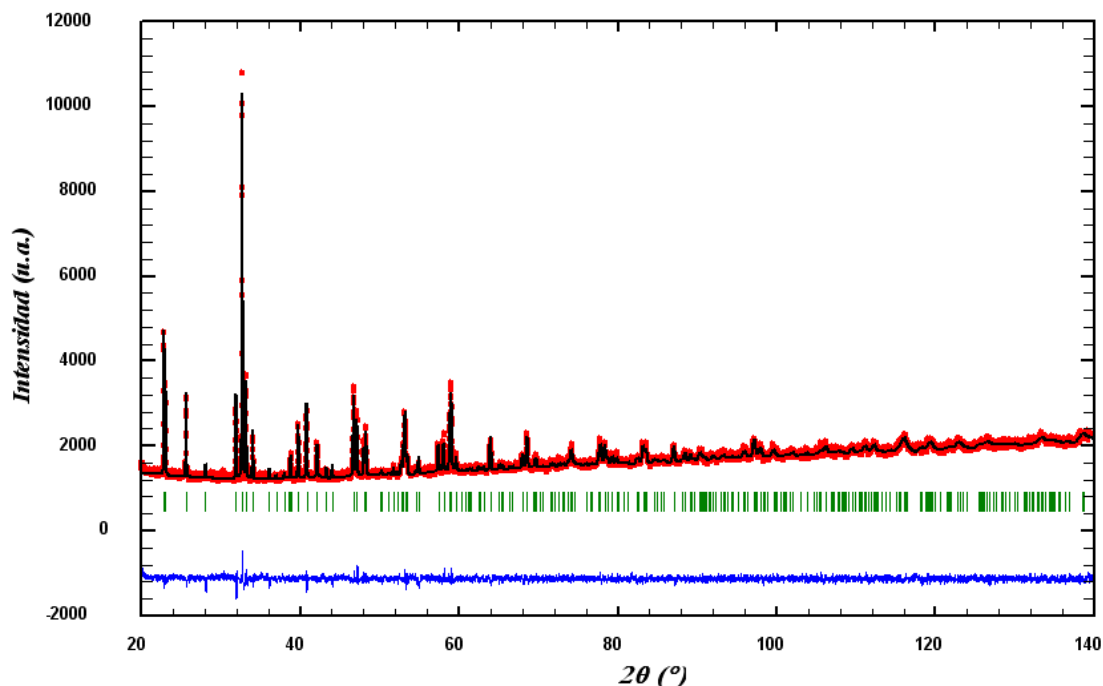


Fig. 4.8. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para Eu_2MgTiO_6 ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.7. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.7. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste Rietveld de Eu_2MgTiO_6

Átomo	Eu	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.4853(5)	0.5	0	0.193(6)	0.300(6)	0.596(2)
y/b	0.4426(2)	0	0.5	0.21(1)	0.70(1)	0.031(2)
z/c	0.249(1)	0	0	0.045(9)	0.054(8)	0.228(3)

Grupo espacial: $P2_1/n$ (#14)

$$a \text{ (Å)} = 5.3917(2) \quad b \text{ (Å)} = 5.5999(2) \quad c \text{ (Å)} = 7.7033(4) \quad \beta \text{ (°)} = 90.023(4)$$

$$V \text{ (Å}^3\text{)} = 232.53(9)$$

$$R_{wp} = 2.73\%$$

$$R_{exp} = 2.41\%$$

$$R_B = 11.1\%$$

$$\chi^2 = 1.36$$

Composición : $Eu_{1.994(2)}Mg_{0.91(1)}Ti_{1.09(1)}O_{6-\delta}$

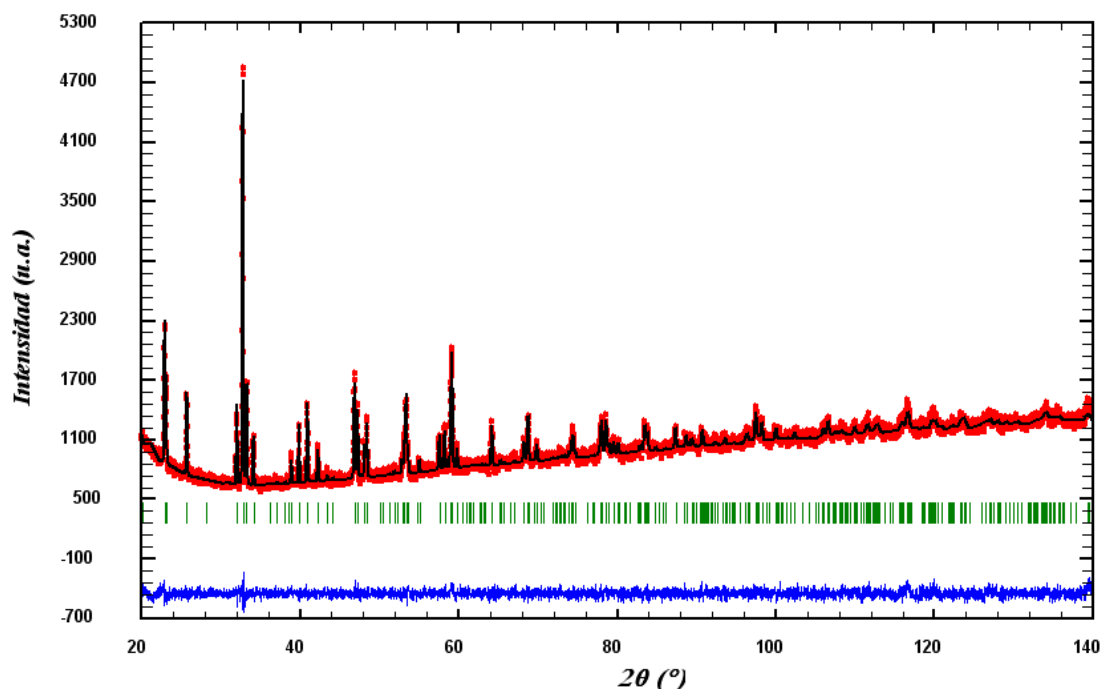


Fig. 4.9. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.8. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.8. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste
Rietveld de $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$

Átomo	Eu	Ca	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.490(1)	0.490(1)	0.5	0.0	0.221(9)	0.320(6)	0.601(3)
y/b	0.4422(3)	0.4422(3)	0.0	0.5	0.210(1)	0.689(9)	0.031(3)
z/c	0.251(2)	0.251(2)	0.0	0.0	0.054(7)	0.045(8)	0.25 (2)
Grupo espacial: P2 ₁ /n (#14)							
a (Å) = 5.3788(2)		b (Å) = 5.5815(2)		c (Å) = 7.6838(2)		β (°) = 90.02(2)	
V (Å ³) = 232.54(9)							
R _{wp} = 3.10%		R _{exp} = 2.89%		R _B = 5.45%		χ ² = 1.2	
Composición : Eu _{1.862(4)} Ca _{0.138(4)} Mg _{0.95(2)} Ti _{1.05(2)} O _{6-δ}							

A pesar de que el volumen no varía, el refinamiento estructural parece indicar que sí se ha producido una sustitución parcial próxima a la nominal mientras que por otro lado, se ha encontrado un ligero indicio de defectos antisitio tanto por DRX, como por EDS (ver Tabla 4.12) cuya relación Mg/Ti varía de 0.83 a 0.90. Como se presentará más adelante, la existencia de una variación importante en las propiedades eléctricas sí parece apuntar a que se ha producido la sustitución.

4.1.1.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SERIE $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$

Las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 recogen los datos de difracción de rayos X obtenidos para los compuestos de composición nominal Gd_2MgTiO_6 , $Gd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ y $Gd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$ respectivamente. Las composiciones nominales de sustituyente concuerdan de forma aceptable con las cantidades de Ca^{2+} refinadas (ver Tablas 4.9-4.11).

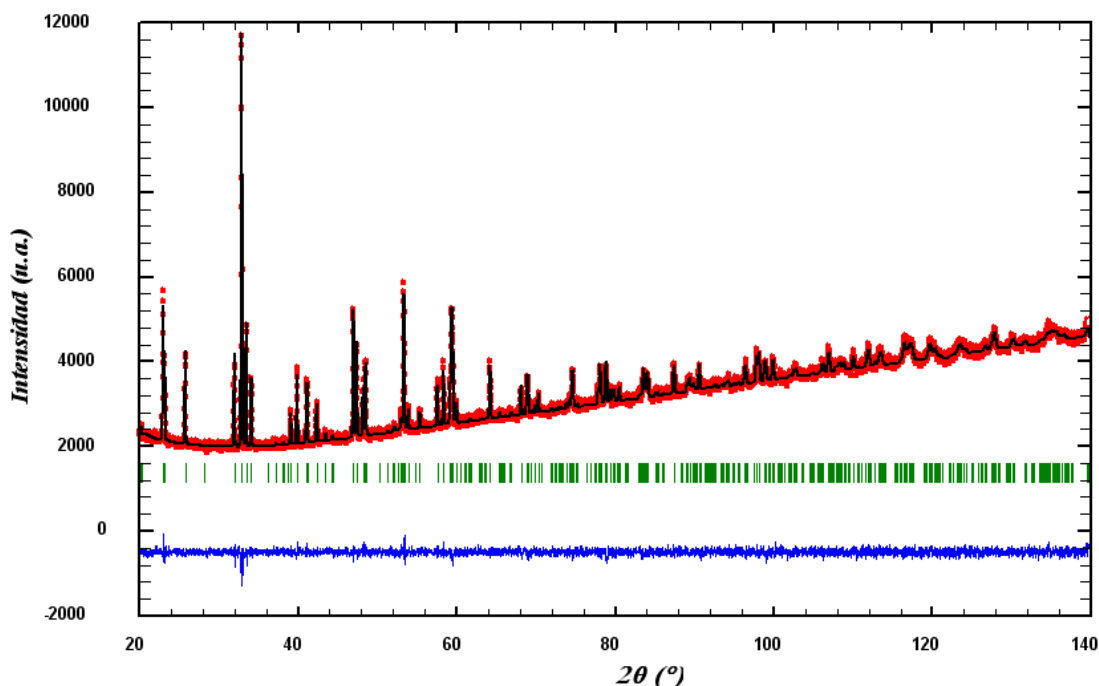


Fig. 4.10. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para Gd_2MgTiO_6 ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.9. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.9. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste Rietveld de Gd_2MgTiO_6

Átomo	Gd	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.4855(4)	0.5	0	0.188(3)	0.297(4)	0.602(2)
y/b	0.4583(2)	0	0.5	0.205(4)	0.703(4)	0.027(2)
z/c	0.2507(6)	0	0	0.053(2)	0.051(2)	0.255(2)

Grupo espacial: $P2_1/n(\#14)$

$$a \text{ (Å)} = 5.3492(1) \quad b \text{ (Å)} = 5.5904(9) \quad c \text{ (Å)} = 7.6622(1) \quad \beta \text{ (°)} = 89.854(1)$$

$$V \text{ (Å}^3\text{)} = 229.167(4)$$

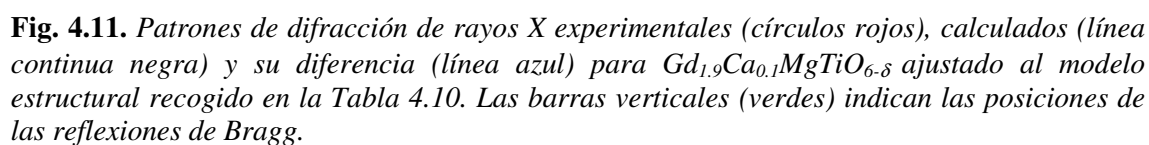
$$R_{wp} = 2.00\%$$

$$R_{exp} = 1.74\%$$

$$R_B = 8.08\%$$

$$\chi^2 = 1.38$$

Composición : $Gd_{1.907(3)}Mg_{0.77(1)}Ti_{1.23(1)}O_{6-\delta}$



Átomo	Gd	Ca	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.4854(5)	0.4854(5)	0.5	0.0	0.203(5)	0.308(5)	0.666(2)
y/b	0.4403(2)	0.4403(2)	0.0	0.5	0.192(6)	0.716(7)	0.036(2)
z/c	0.2485(2)	0.2485(2)	0.0	0.0	0.061(4)	0.044(5)	0.248(5)

Grupo espacial: P2₁/n (#14)

a (**Å**) = 5.3512(1)
b (**Å**) = 5.5885(1)
c (**Å**) = 7.6618(1)
β (°) = 89.903(2)

V (**Å**³) = 229.247(6)

R_wp = 2.54%
R_{exp} = 2.37%
R_B = 4.6%
χ² = 1.25

Composición : Gd_{1.891(4)}Ca_{0.110(4)}Mg_{1.02(2)}Ti_{0.98(2)}O_{6-δ}

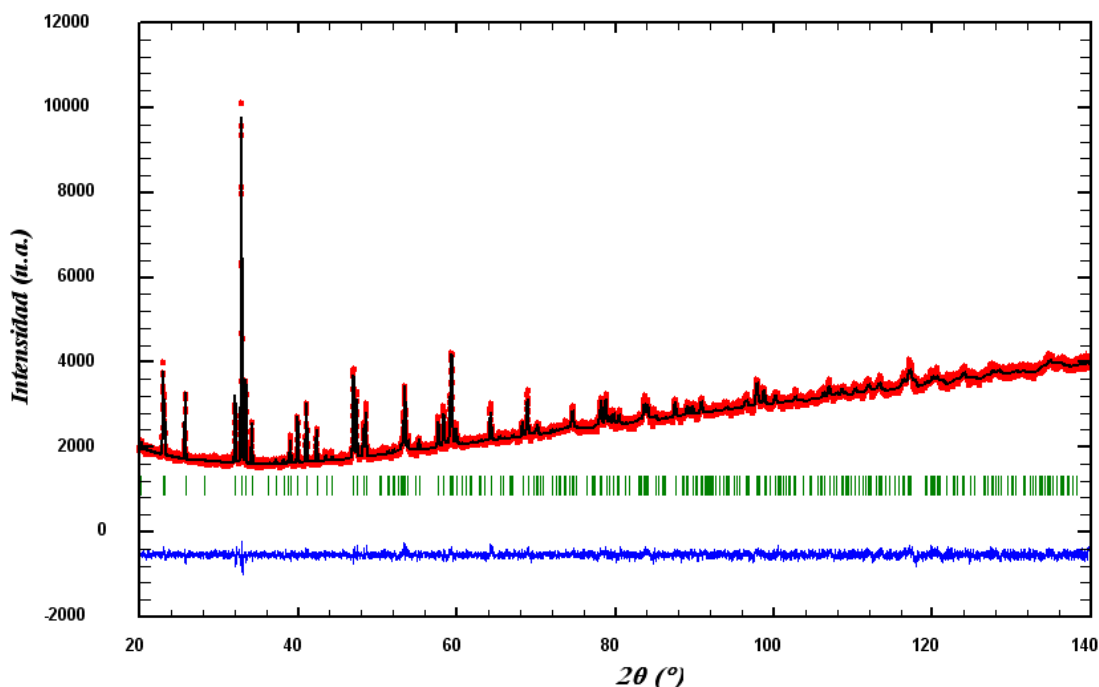


Fig. 4.12. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $Gd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla 4.11. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.11. Posiciones atómicas, parámetros estructurales e índices de bondad del ajuste

Rietveld de $Gd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$							
Átomo	Gd	Ca	Ti	Mg	O(1)	O(2)	O(3)
Sitio	4e	4e	2d	2c	4e	4e	4e
x/a	0.4917(9)	0.4917(9)	0.5	0.0	0.207(5)	0.323(5)	0.603(2)
y/b	0.4395(3)	0.4395(3)	0.0	0.5	0.194(7)	0.709(7)	0.024(2)
z/c	0.250(1)	0.250(1)	0.0	0.0	0.035(4)	0.070(3)	0.268(3)
Grupo espacial: P2 ₁ /n (#14)							
a (Å) = 5.3569(1)		b (Å) = 5.5761(1)		c (Å) = 7.6652(2)		β (°) = 90.012(1)	
V (Å ³) = 228.992(7)							
R _{wp} = 2.25%		R _{exp} = 1.90%		R _B = 9.26%		χ ² = 1.45	
Composición : Gd _{1.757(4)} Ca _{0.243(4)} Mg _{0.83(1)} Ti _{1.16(1)} O _{6-δ}							

Los resultados obtenidos del refinamiento confirman la presencia de una única fase perteneciente al sistema monoclinico $P2_1/n$, en contraste con el grupo ortorrómbico $Pnn2$ encontrado en la literatura para la muestra no sustituida [8]. Este sistema ortorrómbico se utilizó en un principio como modelo para el refinamiento, dando peores resultados en los ajustes que los obtenidos con la simetría monoclinica. La razón de esta disminución de la simetría, se debe principalmente a la ordenación de Ti y Mg en las

posiciones B' y B'' de la estructura [9]. En el modelo ortorrómbico sólo hay un sitio 4b por cationes B. La simetría no permite una disposición ordenada de estos cationes. Por el contrario, en el modelo monoclinico el sitio 4b se puede dividir en dos sitios independientes, 2d y 2c, que permiten una disposición ordenada de los cationes B.

La evolución de los parámetros de celda por fórmula unidad y el volumen en función del contenido de calcio vienen reflejados en la Figura 4.13. El volumen de la celda aumenta ligeramente desde $x = 0$ hasta $x = 0.1$. A la vista de la composición real de $x = 0$, el refinamiento indica una deficiencia catiónica considerable de Gd que es compensada con antisitios de Ti (relación $Mg/Ti = 0.62$). Así pues, el volumen de este compuesto sería menor del correspondiente a un compuesto con la composición nominal lo que se manifiesta en la Fig. 4.13. Por otro lado la disminución del volumen observada para $x = 0.2$ con respecto a $x = 0.1$, tiene también que ver con la presencia o no de estos defectos. En la muestra $x = 0.2$ parece existir un mayor número de estos defectos ($Mg/Ti=0.71$) respecto a $x=0.1$ ($Mg/Ti=1.04$).

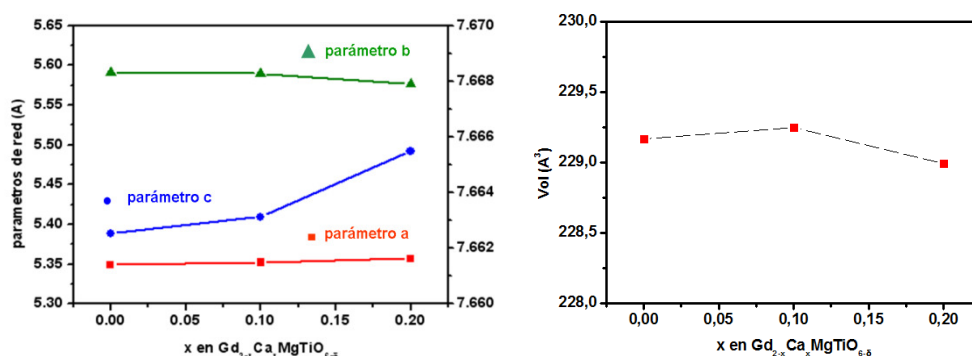


Fig. 4.13. Variación de los parámetros de red y volumen en función del contenido en calcio para $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$.

4.1.2. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Las muestras de este sistema M_2MgTiO_6 y sus derivados sustituidos, preparadas en forma de pastilla, fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de determinar la forma y tamaños de los cristales obtenidos y confirmar su nivel de compactación (ver Tabla C1 del anexo). Por otro lado, mediante la técnica EDS se ha determinado semicuantitativamente su composición, así como la posible distribución de impurezas.

La Figura 4.14 muestra las imágenes tomadas a 2000 aumentos sobre la superficie de las pastillas de la serie $La_{2-x}Sr_xMgTiO_{6-x/2}$. En ellas se observa una composición homogénea tanto para el compuesto no sustituido, $x = 0$, como para $x = 0.1$, así como un tamaño de partícula relativamente pequeño. Aun así, el nivel de compactación alcanzado no supera el 70% determinado experimentalmente por medida directa de las dimensiones geométricas de la muestra.

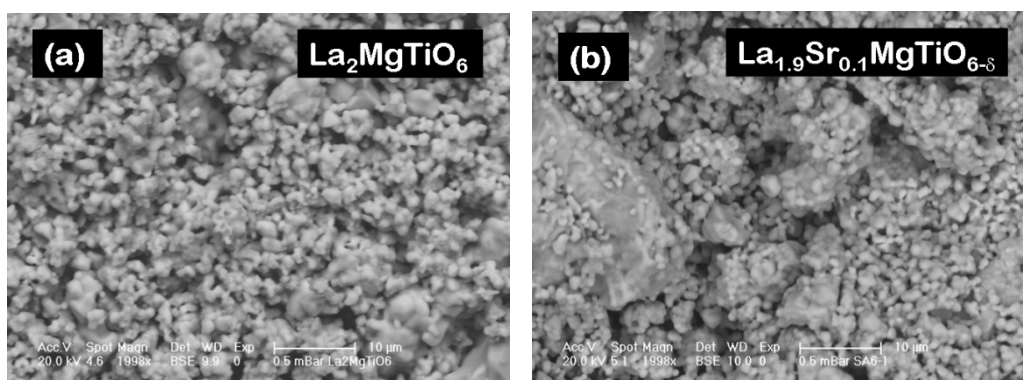


Fig. 4.14. Imagen de microscopía electrónica de barrido para $x=0$ (a) y $x=0.1$ (b) de la serie $La_{2-x}Sr_xMgTiO_{6-\delta}$

La Figura 4.15 corresponde a imágenes de MEB de la superficie de muestras de la serie $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ tomadas a 2000 aumentos. En general se observan grados de compactación similares (en torno al 80%, determinado experimentalmente por medida directa de las dimensiones geométricas de la pastilla). En el caso de $Nd_{1.6}Ca_{0.4}MgTiO_{6-\delta}$ (Figura 4.15d a 1400x), coexisten varias microestructuras debidas a las distintas fases formadas de composición diferente. Así pues, estos resultados indican que aunque por DRX el límite de solubilidad de Ca^{2+} parecía ser para x próximo a 0.4, en realidad es menor.

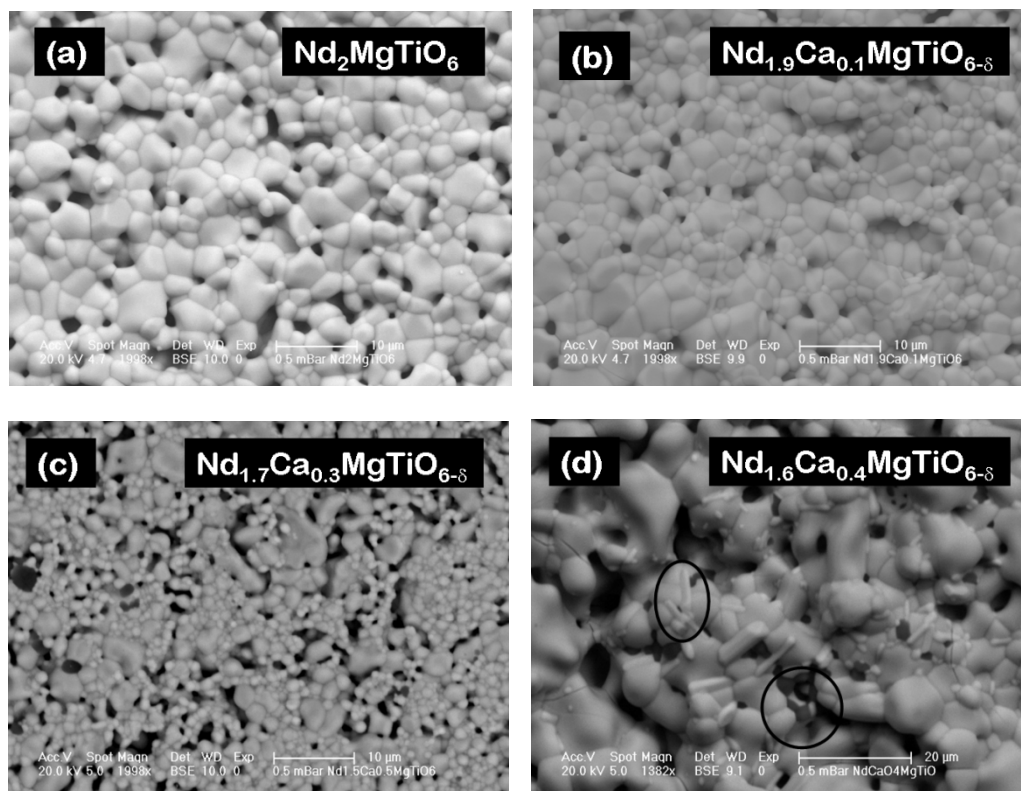


Fig. 4.15. Imagen de microscopía electrónica de barrido para $x=0$ (a), $x=0.1$ (b), $x=0.3$ (c), y $x=0.4$ (d) de la serie $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$

La Figura 4.16 muestra una micrografía de la superficie de las pastillas del compuesto $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ para $x = 0$ (a) y $x = 0.1$ (b). La porosidad de las muestras observada, confirma que el nivel de compactación alcanzado calculado mediante medidas directas de la geometría de la pastilla, no supera el 70%. También se observa homogeneidad y un tamaño de grano pequeño para ambas muestras ($\sim 0.65\mu m$).

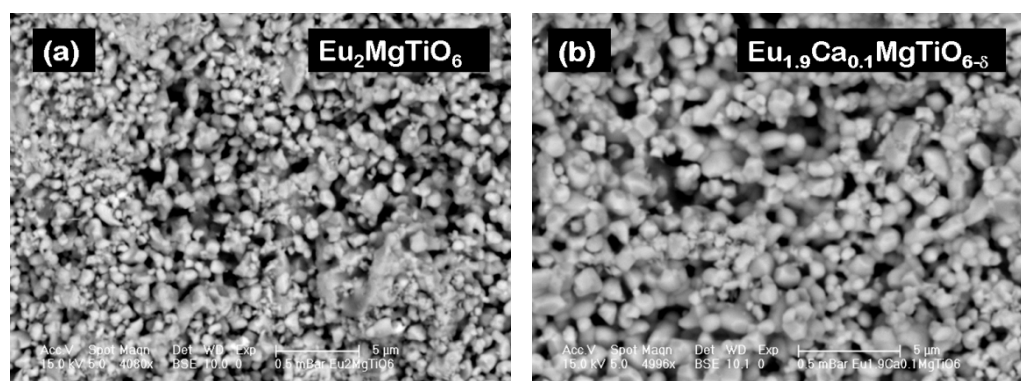


Fig. 4.16. Imagen de microscopía electrónica de barrido para $x=0$ (a) y $x=0.1$ (b) de la serie $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$

En la serie de $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ (Fig. 4.17) el tamaño de grano para la muestra no sustituida ($\sim 2.5 \mu m$) es ligeramente superior a las muestras con mayor contenido en Ca^{2+} ($1.7-2 \mu m$). La densidad relativa observada concuerda con las calculadas mediante dimensiones geométricas ($< 80\%$).

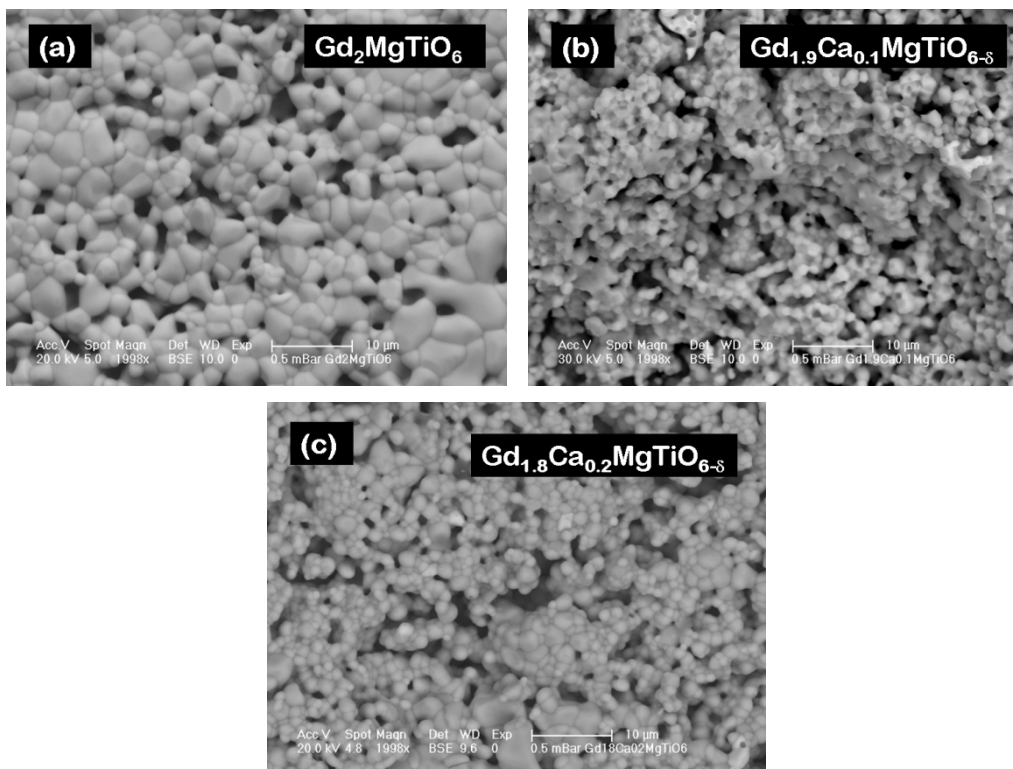


Fig. 4.17. Imagen de microscopía electrónica de barrido para $x = 0$ (a), $x = 0.1$ (b) y $x = 0.2$ (c) de la serie $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$

La Tabla 4.12 muestra las relaciones catiónicas correspondientes a Mg/Ti , determinadas mediante análisis EDS. A efectos comparativos se muestran las mismas relaciones obtenidas por refinamiento de datos de rayos X. En muchos de los casos, ya reseñados en la sección de caracterización estructural, se aprecia un descenso en la cantidad de magnesio respecto del titanio, como por ejemplo en los compuestos de neodimio y lantano, así como en alguno de los compuestos de partida como por ejemplo el de europio, lo que refuerza la hipótesis de la presencia de cationes Ti^{4+} en posiciones antisitio respecto a Mg^{2+} como mecanismo de compensación de carga alternativo, y predominante en la mayoría de los casos. Así pues, dichos defectos se muestran comúnmente en estos sistemas de perovskitas dobles lo que podría ocasionar la ruptura del orden que existe entre B' y B'' para grados de sustitución altos

Tabla 4.12. Composiciones químicas obtenidas mediante EDS y DRX para todo el sistema analizado.

Composición nominal	Relación catiónica por EDS	Relación catiónica por DRX
	Mg/Ti	Mg/Ti
La_2MgTiO_6	0.81	0.77
$La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	0.88	0.94
Nd_2MgTiO_6	0.88	0.99
$Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	0.95	0.82
$Nd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$	0.87	0.65
$Nd_{1.7}Ca_{0.3}MgTiO_{6-\delta}$	0.89	1.0
$Nd_{1.6}Ca_{0.4}MgTiO_{6-\delta}$	0.74-1.36	0.99
Eu_2MgTiO_6	0.86	0.83
$Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	0.82	0.90
Gd_2MgTiO_6	1.95	0.62
$Gd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	1.93	1.04
$Gd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$	1.63	0.71

Los cambios en la estructura a medida que el catión M^{3+} es sustituido progresivamente por un ion divalente Ca^{2+}/Sr^{2+} , por desorden de los cationes en B para un cierto grado de sustitución, han sido ya observados en casos muy recientes [9-11] donde se produce un cambio de simetría de monoclinica a ortorrómbica. Por otro lado, sería interesante en futuros trabajos abordar el estudio por difracción de electrones de los compuestos con mayor número de defectos antisitio, dado que mediante difracción de rayos X no se observa cambio de simetría de monoclinica a ortorrómbica. Igualmente, para verificar la existencia de este tipo de transición en nuestros compuestos se harían necesarios análisis más profundos mediante difracción de neutrones. Algunas de esas medidas están ya programadas para su pronta realización.

4.2. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.

Se han llevado a cabo medidas magnéticas de la serie $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-\delta}$ con el fin de obtener información sobre el estado de oxidación de los cationes presentes. En esta serie, la información sobre el estado de oxidación de europio resulta relevante para estimar si el Eu^{3+} es reducible en las condiciones más reductoras ($pO_2 = 10^{-22}$ atm), en las que se realizaron medidas de conductividad.

Para Eu_2MgTiO_6 el comportamiento magnético es similar al presentado en el apartado 3.2 del capítulo anterior. La susceptibilidad magnética no corresponde a una ley de Curie-Weiss. La χ_m del Eu^{3+} puede calcularse por la ecuación de Van Vleck considerando el nivel del estado fundamental y la contribución de los estados excitados $^7F_{1-4}$.

$$\chi(Eu^{3+}) = \frac{0.12506}{\lambda/k_B} \cdot \frac{24 + (13.5\lambda/k_B T - 1.5)e^{-\lambda/k_B T} + (67.5\lambda/k_B T - 2.5)e^{-3\lambda/k_B T} + (189\lambda/k_B T - 3.5)e^{-6\lambda/k_B T}}{1 + 3e^{-\lambda/k_B T} + 5e^{-3\lambda/k_B T} + 7e^{-6\lambda/k_B T} + 9e^{-10\lambda/k_B T} + 11e^{-15\lambda/k_B T} + 13e^{-21\lambda/k_B T}} + \frac{(405\lambda/k_B T - 4.5)e^{-10\lambda/k_B T} + (742.5\lambda/k_B T - 5.5)e^{-15\lambda/k_B T} + (1228.5\lambda/k_B T - 6.5)e^{-21\lambda/k_B T}}{1 + 3e^{-\lambda/k_B T} + 5e^{-3\lambda/k_B T} + 7e^{-6\lambda/k_B T} + 9e^{-10\lambda/k_B T} + 11e^{-15\lambda/k_B T} + 13e^{-21\lambda/k_B T}} \quad (Ec. 4.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzman y λ es la constante de acoplamiento de spin-orbital, la cual nos da una aproximación de la energía de separación entre los estados 7F_J . De este modo, la $\chi(Eu^{3+})$ puede ajustarse a la curva de χ medida teniendo en cuenta la contribución paramagnética de las impurezas de Gd^{3+} .

Los valores obtenidos mediante el ajuste mostrado en la Figura 4.18 para la constante de acoplamiento spin-orbital (λ) y n fueron $322.0(6) \text{ cm}^{-1}$ y $5.6(1) \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, respectivamente. El valor de λ es razonable para iones de Eu^{3+} en sólidos y está cercano a los valores anotados para otras perovskitas dobles ($\mu_{\text{eff}}^{298K} = 3.40 \mu_B/Eu^{3+}$) [12, 13].

Se obtuvieron resultados similares para los derivados sustituidos de calcio, $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95}$ (Fig. 4.18) siendo los parámetros correspondientes a 298 K, $\lambda = 334.3(3) \text{ cm}^{-1}$ y $n = 2.08(6) \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ($\mu_{\text{eff}}^{298K} = 3.37 \mu_B/Eu^{3+}$).

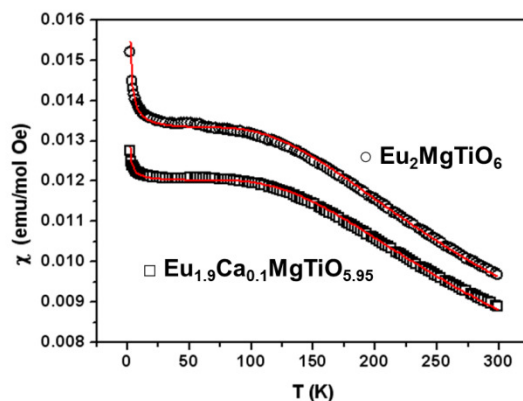


Fig. 4.18. Susceptibilidad paramagnética molar en función de la temperatura para Eu_2MgTiO_6 ($\circ$) y $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95}$ ($\square$). La línea roja corresponde al mejor ajuste realizado de 2-300 K.

Los datos recogidos indican que el europio está en su estado trivalente, tanto en las muestras no sustituidas como en las Ca-sustituidas, siendo el europio el único catión magnético presente. No obstante, la susceptibilidad molar obtenida es menor para la muestra $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95}$ lo cual confirma la entrada de Ca^{2+} en posiciones de Eu^{3+} ($\mu_{\text{eff}}^{298K} = 4.81 \mu_B/\text{fórmula}$ para el compuesto de partida; $\mu_{\text{eff}}^{298K} = 4.64 \mu_B/\text{fórmula}$ para el compuesto sustituido).

En el caso de los materiales reducidos (tratados a una $pO_2 = 10^{-22} \text{ atm}$) las medidas de susceptibilidad magnética revelan que tanto los óxidos de partida como los sustituidos son también paramagnéticos en todo el intervalo de temperaturas medido (Fig. 4.19). El comportamiento magnético de las muestras antes y después del tratamiento de reducción es bastante parecido.

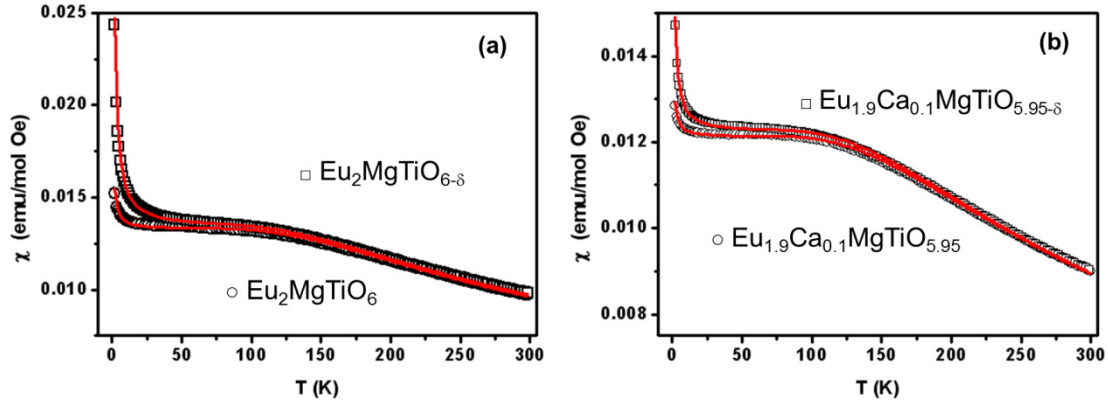


Fig. 4.19. Susceptibilidad paramagnética molar en función de la temperatura para los materiales antes y después de la reducción a $pO_2 = 10^{-22}$ atm de (a) $Eu_2MgTiO_{6-\delta}$ y (b) $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$. La línea roja corresponde al mejor ajuste realizado de 2 a 300K.

Para las muestras reducidas χ tiene valores más altos, que aumentan progresivamente con la disminución de la temperatura. El análisis cuantitativo de los datos de susceptibilidad magnética para las muestras reducidas a $pO_2 = 10^{-22}$ atm sugiere la presencia de Eu^{3+} y Eu^{2+} como cationes magnéticos. El Eu^{2+} posee el mismo comportamiento magnético que el Gd^{3+} ya que ambos iones presentan la misma configuración electrónica ($4f^7$) y cabe esperar, entonces, un valor de μ_{eff} de $7.94 \mu_B$ para el Eu^{2+} , mucho más alto que el esperado para el Eu^{3+} ($3.63 \mu_B$).

El efecto del tratamiento de reducción hasta un $pO_2 = 10^{-22}$ atm parece quedar limitado a la reducción de parte del europio trivalente a europio divalente. El contenido de Eu^{2+} en las muestras reducidas puede determinarse considerando la contribución de ambos Eu^{2+} y Eu^{3+} en la χ experimental según la expresión:

$$\chi = (1-n')\chi(Eu^{3+}) + n'\chi(Eu^{2+}) + n\chi(Gd^{3+}) \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Los términos $\chi(Eu^{3+})$ y $n\chi(Gd^{3+})$ ya se han explicado anteriormente en el capítulo anterior (sección 3.2.). El término $\chi(Eu^{2+})$ es equivalente a $7.88/T$.

El mejor ajuste obtenido (Fig. 4.19) arroja valores de $n' = 2.34(1) \cdot 10^{-3}$ mol y $n' = 4.77(8) \cdot 10^{-4}$ mol para las muestras reducidas de Eu_2MgTiO_6 y $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$, respectivamente. Estos valores sugieren que la cantidad de Eu^{2+} formado en la reducción es más alta en las muestras reducidas no sustituidas. Esto implica que la sustitución aliovalente del Eu^{3+} por Ca^{2+} limita la reducción del Eu^{3+} por

tratamiento químico (reducción en Ar/H_2 a altas temperaturas) debido posiblemente a la mayor dificultad de crear vacantes por reducción en muestras que ya presentan vacantes por sustitución aliovalente.

4.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

La sustitución aliovalente de M^{3+} con Ca^{2+} y Sr^{2+} se llevó a cabo para producir vacantes aniónicas y con el fin de mejorar o inducir la conductividad de iones óxido. No obstante a la vista de los resultados encontrados mediante análisis estructurales y composicionales mostrados en la sección 4.1., parecen existir en algunos casos mecanismos de compensación de cargas alternativos que inhibirían la formación de vacantes. Por consiguiente, la caracterización eléctrica de los compuestos presentados en esta sección con objeto de evaluar la influencia de esas sustituciones ha de tener en cuenta también la contribución de estos posibles mecanismos alternativos.

La preparación de las pastillas para las medidas de caracterización eléctrica de varias de las muestras se llevó a cabo mediante prensado isostático, con el fin de alcanzar una óptima compactación. Las densidades relativas conseguidas fueron en algunos de los casos adecuadas para realizar tanto medidas de espectroscopia de impedancia como de conductividad a presión variable de oxígeno.

4.3.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EI)

La determinación de la conductividad total del sistema $M_{2-x}(Ca,Sr)_xMgTiO_{6-x/2}$ y, cuando fue posible, su separación en las correspondientes contribuciones del interior y el límite de grano, se llevó a cabo mediante espectroscopia de impedancia en aire sobre pastillas con densidades relativas en torno al 60%-88% (ver Tabla C1 del anexo). La baja compacidad alcanzada en algunos compuestos, nos obliga a tomar con precaución los resultados obtenidos en impedancia y considerar suficientemente fiables tan solo aquellos en los que la compacidad alcanzó el 80%.

En la Figura 4.20 se presentan como ejemplo representativo los diagramas de Nyquist para $Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ y $Nd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$ medidos en aire a 873 K. Con

ellos se pretende mostrar el comportamiento general de todas las muestras del sistema $M_{2-x}(Ca,Sr)_xMgTiO_{6-x/2}$. Los espectros de impedancia, al igual que en el sistema $Sr_2MnNb_{1-x}Ti_xO_{6-x/2}$ presentado en el Capítulo 3, se han ajustado a contribuciones del interior del grano (bulk, b) y límite de grano (grain boundary, gb) de acuerdo con el modelo de circuitos equivalentes $(R_bQ_b)(R_{gb}Q_{gb})$ [14]. La desviación de los semicírculos hacia valores positivos respecto del comportamiento ideal, explicado ya en la sección 2.5.1., implica que para obtener los valores de capacidad y resistencia reales de cada uno de los procesos observados, se introduzcan los llamados elementos de fase constante (CPE) en lugar de condensadores puros C . Los elementos Q_b y Q_{gb} suelen conducir, una vez calculadas las capacidades reales ($C = (Q \cdot R)^{1/n} / R$), a capacidades del orden de 10^{-12} , 10^{-9} y 10^{-6} F/cm, características del interior y del límite de grano respectivamente.

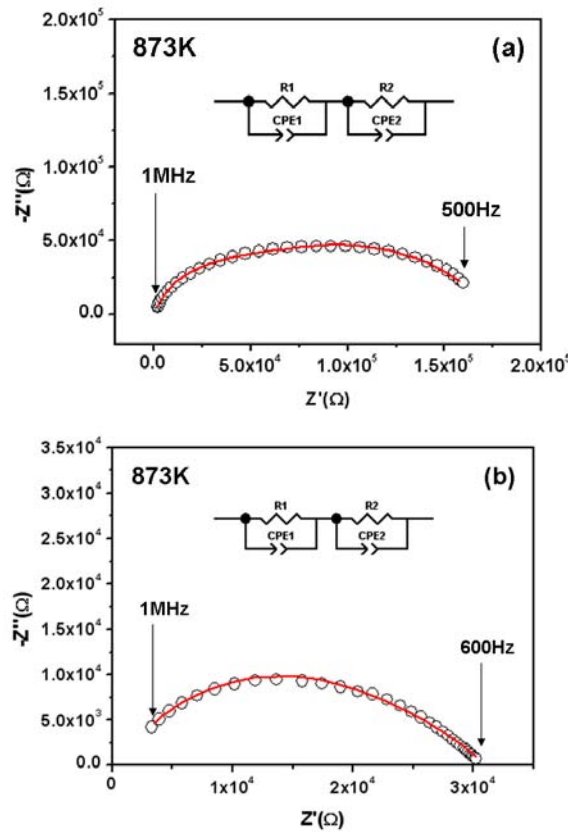


Fig. 4.20. Espectro de impedancia a 873 K para las perovskitas $Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (a) y $Nd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$ (b) medidas en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

Tal como se observa en la Figura 4.20, y para las restantes muestras analizadas de esta serie, no fue posible observar claramente las contribuciones del interior y límite de grano separadas (ver Figuras B.1-B.7 del anexo). Sin embargo, los diagramas se

ajustaron a dos semicírculos asignables a las contribuciones de interior de grano (con capacidades a altas frecuencias, $10^{-11} \text{ Fcm}^{-1}$) y límite de grano (con capacidades a más bajas frecuencias, 10^{-9} Fcm^{-1}). En cualquier caso las conclusiones que se obtengan de estas contribuciones deben ser tomadas con cautela dado que el ajuste encontrado puede no ser el único que interprete adecuadamente la respuesta registrada.

Debido a las bajas densidades conseguidas en estos compuestos se mostrará únicamente el resultado obtenido para los procesos en el interior del grano y no el correspondiente al borde grano. Así, la Figura 4.21 muestra el comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad en el interior del grano de todos los compuestos investigados de este sistema para diferentes tierras raras con un grado de sustitución de $x = 0$ y $x = 0.1$.

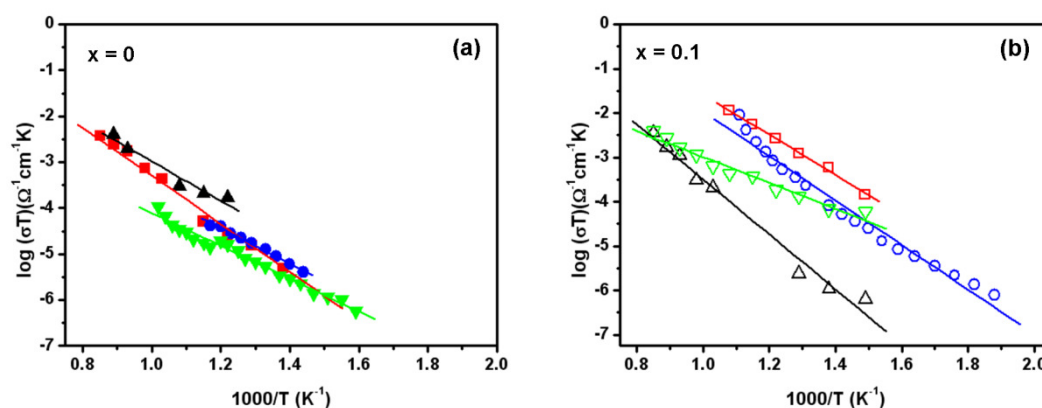


Fig. 4.21. Comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad del interior de grano en (a) La_2MgTiO_6 (■), Nd_2MgTiO_6 (●), Eu_2MgTiO_6 (▲), Gd_2MgTiO_6 (▼), y (b) muestras sustituidas ($x = 0.1$) $La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (□), $Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (○), $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (Δ), $Gd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (▼) medidas en aire.

A la vista de la Figura 4.21a se puede decir que en el caso de los compuestos no sustituidos, M_2MgTiO_6 , las distintas tierras raras empleadas en este sistema tienen un efecto más bien ligero sobre las propiedades eléctricas, ya que no se observan grandes variaciones de conductividad. La mayor variación, cercana a un orden de magnitud, ocurre entre Eu_2MgTiO_6 y Gd_2MgTiO_6 . Teniendo en cuenta los tamaños de los correspondiente cationes de las tierras raras empleadas [1] y los volúmenes de las celdas unidad correspondientes (Tablas 4.1-4.11) no parece que exista una correlación con la conductividad observada en cada caso. Por tanto podría suponerse que serán efectos composicionales los causantes de las diferencias observadas si bien la similitud de las E_a encontradas (ver Tabla 4.13) parecen indicar una homogeneidad en el mecanismo de

conducción y naturaleza de portadores. En cualquier caso, conviene detenerse en las composiciones determinadas tras los refinamientos estructurales realizados que se encuentran recogidos en las Tablas 4.1-4.11. A la vista de los mismos, el aparente exceso de Ti^{4+} y defecto de Mg^{2+} encontrado en Gd_2MgTiO_6 , podría ser la causa de una menor conductividad, ya que estos defectos de antisitio podrían cancelar la creación de vacantes oxígenos esperadas por el alejamiento de la estequiometría en relación con el contenido en tierra rara. En cualquier caso la hipótesis no puede ser demostrada con los datos disponibles ya que habida cuenta del tipo de respuesta encontrada en impedancia, en la que existe un fuerte solapamiento de los semicírculos correspondiente al interior de grano y el límite de grano, debemos solo concluir que la conductividad de todos estos compuestos es muy similar, y que las diferencias encontradas podrían más bien ser debidas a los diferentes ajustes realizados que pueden sobrevalorar en algún caso la contribución del interior de grano y en otros la del límite de grano.

Tabla 4.13. Valores de conductividad en el interior de grano y sus respectivas energías de activación para el sistema analizado en aire a 1073 K. Entre paréntesis se muestran los valores de compacidad para los compuestos menos densos.

Composición nominal	σ_b ($S\text{cm}^{-1}$)	E_a^b (eV)
La_2MgTiO_6 (64%)	$1.1 \cdot 10^{-6}$	1.0
$La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{5.95}$ (63%)	$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.9
Nd_2MgTiO_6	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.76
$Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.99
$Nd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{5.9}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	0.99
$Nd_{1.7}Ca_{0.3}MgTiO_{5.85}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	1.2
Eu_2MgTiO_6 (63%)	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.87
$Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95}$ (58%)	$1.0 \cdot 10^{-6}$	1.2
Gd_2MgTiO_6	$1.64 \cdot 10^{-7}$	0.75
$Gd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.84
$Gd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{5.9}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	1.4

Quizás sea por tanto, más interesante comparar la conductividad de cada uno de los compuestos M_2MgTiO_6 con sus respectivos derivados sustituidos teniendo en cuenta, a la vez, sus características composicionales. Así, las conductividades del interior de

grano en aire a 1073 K de los compuestos sustituidos con el alcalinotérreo más próximo en tamaño a la tierra rara, se muestran en la Figura 4.21b. Puede observarse que, en general, excepto en el caso de la serie de europio, el efecto que tiene dicha sustitución sobre la conductividad eléctrica es positivo, aumentando sus valores en varios órdenes de magnitud y, en algunos casos, manteniendo aproximadamente las energías de activación en valores típicos de compuestos iónicos en los que los defectos electrónicos están fuertemente atrapados. No obstante, algunas de las diferencias observadas en la energía de activación (ver Tabla 4.13), podrían indicar la diferente influencia de los diversos defectos creados por la sustitución en el mecanismo de conductividad de cada sistema.

La Figura 4.22 muestra algunas de las representaciones tipo Arrhenius de la conductividad total medida en aire para $La_{2-x}Sr_xMgTiO_{6-x/2}$, $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$, $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ y $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ con distintos grados de sustitución ($x = 0-0.3$).

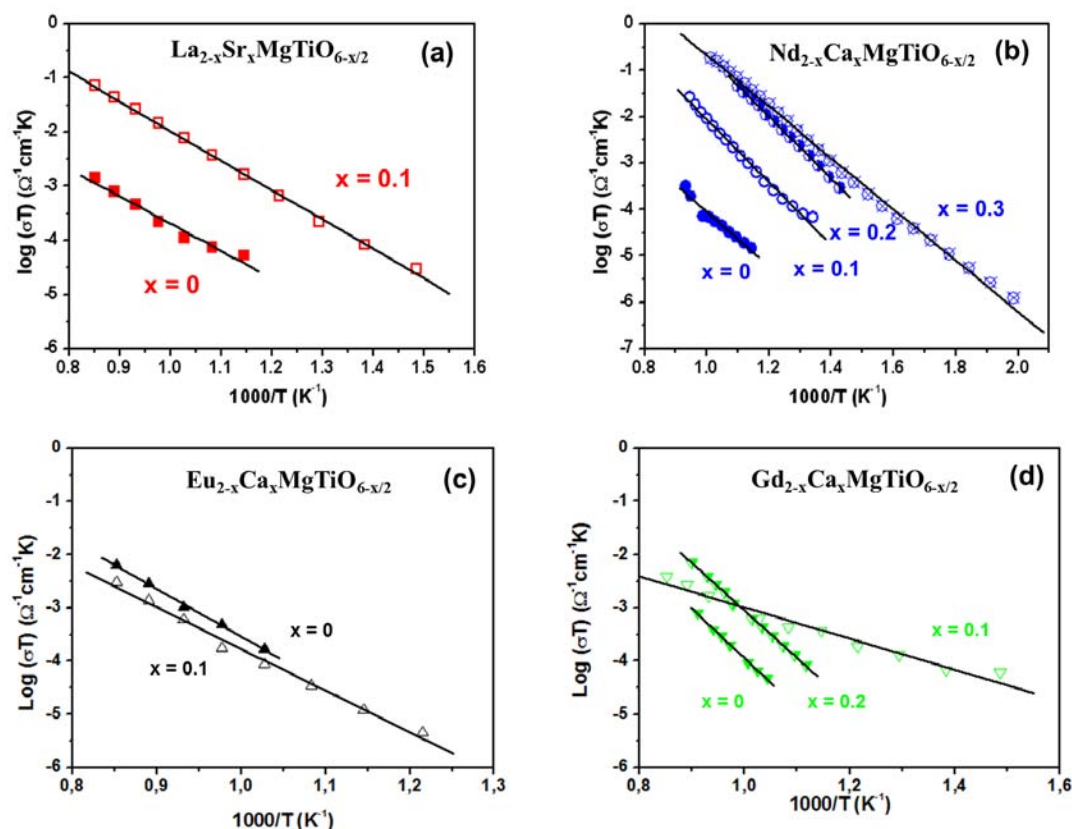


Fig. 4.22. Comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad total en aire de (a) $La_{2-x}Sr_xMgTiO_{6-x/2}$ para $x = 0$ (■), $x = 0.1$ (□); (b) $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ para $x = 0$ (●), $x = 0.1$ (○), $x = 0.2$ (⊗), $x = 0.3$ (⊠); (c) $Eu_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ para $x = 0$ (▲), $x = 0.1$ (△) y (d) $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ para $x = 0$ (▼), $x = 0.1$ (▲), $x = 0.2$ (⬤).

Para las perovskitas de lantano (Fig 4.22a) la sustitución aliovalente mejora notablemente la conductividad total a altas temperaturas, en casi dos órdenes de magnitud. La presencia de Sr^{2+} sustituyendo a La^{3+} se constató por el aumento de volumen de la celda unidad consistente, además, con la formación de vacantes oxígeno que se deducen de las composiciones catiónicas obtenidas del refinamiento. El aumento de conductividad puede justificarse si se considera que el defecto de carga debido a la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} es compensado mediante formación de vacantes según la ecuación 4.3.



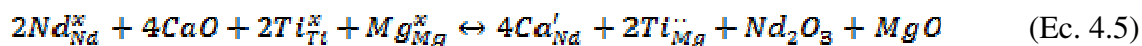
Si dichas vacantes fueran llenadas o compensadas por el oxígeno atmosférico, el correspondiente equilibrio sería:



De este modo, si la conductividad fuera debida mayoritariamente a la contribución iónica, aumentaría con el número de vacantes (portadores) creadas, siempre y cuando el defecto no quede atrapado en algún tipo de cluster de defectos al aumentar su concentración. Y si fuera por huecos de acuerdo a la Ec. 4.4, el número de portadores también aumentaría con el dopado al aumentar el número de vacantes oxígeno generadoras de huecos. Así se justificaría el aumento de la conductividad con el grado de sustitución. En este caso, además, no tiene sentido suponer la posibilidad de la localización de huecos en ningún catión, dado que ninguno puede alcanzar un estado de oxidación mayor.

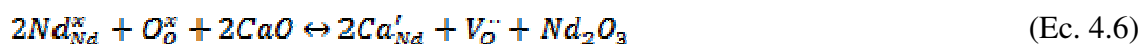
Para las perovskitas de neodimio (Fig 4.22b) la conductividad total aumenta hasta tres órdenes de magnitud con la sustitución de Nd^{3+} por Ca^{2+} , por lo que se podría pensar en un mecanismo similar; sin embargo, si se tienen en cuenta los datos de difracción de rayos X (ver Tablas 4.3-4.6) no parece que la creación de vacantes oxígeno de la ecuación 4.3 sea un mecanismo único de compensación de carga.

Los datos de difracción de rayos X indican que otro mecanismo alternativo está presente, consistente en la compensación de carga por defecto de antisitio en los que Ti^{4+} ocupa sitios del Mg^{2+} según la ecuación:



Este mecanismo compensaría el dopado aliovalente sin necesidad de crear vacantes, o huecos, por lo que a medida que se hiciera dominante respecto a la creación de vacantes, la conductividad debería disminuir. A la vista de los datos de las Tablas 4.1-4.11, lo que se desprende es que el número de vacantes creadas, o de huecos, no se compensa exactamente con el correspondiente de defectos de antisitio, y así, de esta descompensación, puede surgir una variación de conductividad de acuerdo al número de portadores. Por tanto, podemos considerar en un cálculo simple e intuitivo:

- 1) que la sustitución de Nd^{3+} por Ca^{2+} genera un hueco positivo a través de la creación de vacantes de acuerdo a:



- 2) que la sustitución de Mg^{2+} por Ti^{4+} genera 2 electrones de acuerdo a :



- 3) que un hueco y un electrón se aniquilan según



- 4) y que de las composiciones determinadas por difracción de rayos X se puede estimar el balance neto y carácter de los portadores según se muestra en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Número de portadores extrínsecos de los compuestos $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ de acuerdo a las composiciones determinadas.

$Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$	x nominal =0	x nominal =0.1	x nominal =0.2	x nominal =0.3
Número h' /fórmula	0	0.046	0.214	0.238
Número e'' /fórmula	0	0.20	0.42	0
Portador neto/fórmula	0	Electrones 0.154	Electrones 0.206	Huecos 0.238

Así, la tendencia esperada corresponde con la observada en cuanto al aumento de la conductividad con la cantidad nominal y real de calcio introducida, teniendo en cuenta la cantidad de defectos de antisitio. De la misma forma, puede entenderse que el aumento de conductividad sea mayor desde $x = 0$ hasta $x = 0.1$ y $x = 0.2$, y que posteriormente, el incremento sea menor. Es evidente que en función de la extensión o predominio de uno u otro mecanismo, en cada rango composicional, los portadores de carga serán debidos a electrones o a huecos justificándose así el cambio de pendiente entre $x = 0$ y $x = 0.3$.

Cabe destacar la composición obtenida para $x = 0.3$ (ver Tabla 4.6) en la que parece que la creación de vacantes oxígeno, y los correspondientes huecos por aniquilamiento de éstas con oxígeno atmosférico según la ecuación (4.4), sería predominante si bien no queda reflejado con un cambio significativo de conductividad (Fig. 4.22b). De hecho el número de portadores aumenta cerca de un 30% desde $x = 0.1$ a $x = 0.2$, mientras que de $x = 0.2$ a $x = 0.3$, este aumento es de tan solo el 20%.

Por otro lado, para las muestras de europio (Fig. 4.22c), la variación de conductividad con la sustitución parece no tener un efecto apreciable en ningún sentido. Dado que para estas muestras no se consiguió un grado de sinterización mayor del 60%, no se consideran los valores obtenidos representativos para las propiedades eléctricas de estos materiales, dado que no podemos eliminar el efecto de la porosidad. Por ello no se discutirán más profundamente.

Finalmente, en el caso de las muestras de gadolinio (Fig. 4.22d), la variación de la conductividad con el grado de sustitución parece ciertamente anómalo, pero si se tiene en cuenta de nuevo la composición y los dos mecanismos de creación de portadores (Tabla 4.15) puede al menos entenderse el cambio de pendientes de $x = 0$ a $x = 0.1$ y de nuevo a $x = 0.2$. Quedaría sin justificar la mayor conductividad de $x = 0.2$ respecto a $x = 0$ cuya conductividad podría ser muy elevada por el gran efecto que tienen las vacantes de tierra raras que produce una descompensación de carga muy elevada por su carácter trivalente. Así pues, pequeños errores en la determinación de su composición puede llevar a inclinar el balance de portadores de un signo al contrario. Es evidente que en este caso sería conveniente una determinación composicional más detallada mediante difracción de neutrones.

Tabla 4.15. Número de portadores extrínsecos de los compuestos $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ de acuerdo a las composiciones determinadas.

$Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$	$x_{\text{nominal}}=0$	$x_{\text{nominal}}=0.1$	$x_{\text{nominal}}=0.2$
Número h^+ /fórmula	0.279	0.110	0.243
Número e^- /fórmula	0.46	0.0	0.32
Portador neto/fórmula	Electrones 0.181	Huecos 0.110	Electrones 0.077

Como comportamiento general de estos sistemas puede decirse que la sustitución aliovalente en la posición A de nuestros materiales aumenta notablemente la conductividad total, siendo $La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$, $Nd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$ y $Nd_{1.7}Ca_{0.3}MgTiO_{6-\delta}$ las más conductoras en aire a altas temperaturas. En el primer y tercer caso, es muy probable que existan vacantes aniónicas o huecos en la banda de valencia mientras que en el segundo caso, lo más probable es que el dopado haya creado fundamentalmente electrones.

4.3.2. CONDUCTIVIDAD A PRESIÓN VARIABLE DE OXÍGENO

Para determinar el cambio en la naturaleza de los portadores de carga en diferentes condiciones reductoras, y en particular la posible contribución de vacantes oxígeno al fenómeno de transporte eléctrico, se realizaron medidas de conductividad total a presión variable de oxígeno.

Las medidas de conductividad a presión variable de oxígeno se llevaron a cabo del mismo modo que para el sistema presentado en el Capítulo 3. Así, el material fue calentado hasta 1173 K y sometido al proceso de reducción (flujo de gas 5% H_2 /Ar) durante un periodo de tiempo de más de 24 horas con el fin de conseguir la mayor homogeneidad posible. Una vez transcurrido ese tiempo, el sistema se considera en equilibrio y se corta el flujo de gas para que comience la oxidación de la muestra a estudiar. El sistema va incorporando lentamente oxígeno para equilibrarse con el exterior según se describió en la sección 2.5.2.

En la Figura 4.23 se representa la dependencia de la conductividad total en función de la presión parcial de oxígeno a 1173 K para el sistema M_2MgTiO_6 con los diferentes cationes utilizados y sus correspondientes compuestos sustituidos ($x = 0.1$).

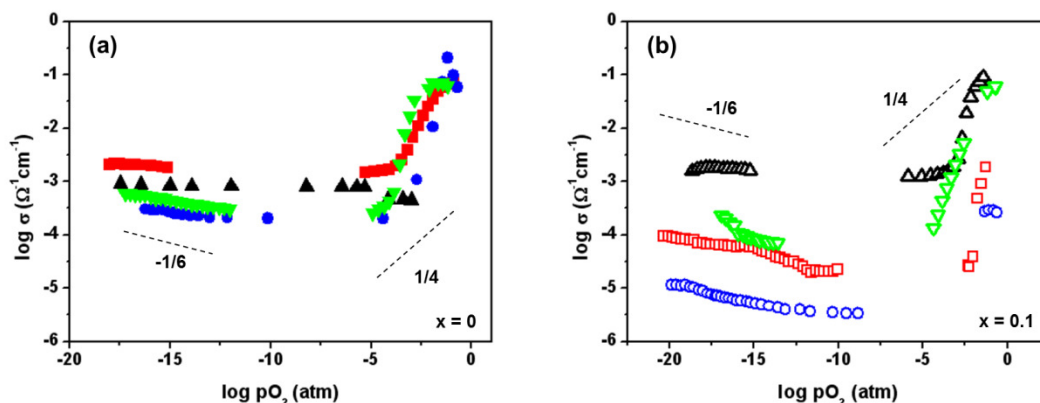


Fig. 4.23. Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para (a) La_2MgTiO_6 (■), Nd_2MgTiO_6 (●), Eu_2MgTiO_6 (▲), Gd_2MgTiO_6 (▼) y (b) muestras sustituidas ($x = 0.1$) $La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (□), $Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (○), $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (Δ), $Gd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$ (▽) a 1173 K.

Los mecanismos de conducción que se extraen de estas medidas son similares a los estudiados en el Capítulo 3 según las ecuaciones 3.5-3.11.

En el caso de los compuestos de partida, M_2MgTiO_6 , la conductividad aumenta con la presión parcial de oxígeno en la región de alta pO_2 (desde 10^{-5} a 0.21 atm) sugiriendo, en principio, una conductividad *tipo p*. La excepción parece ser Eu_2MgTiO_6 , si bien en este caso no se disponen de datos a pO_2 más altos. Este tipo de portadores pueden provenir de un alejamiento de la estequiometría de las posiciones A por defecto, o bien por la presencia de defectos puntuales Schottky [15, 16] formados a la temperatura de medida (1173 K). Dado que las composiciones determinadas (Tabla 4.7) no parecen estar de acuerdo con la primera posibilidad, es posible que la conductividad *tipo p* observada a altos pO_2 tenga su origen en defectos intrínsecos formados a alta temperatura. En cualquier caso, puesto que las composiciones han sido determinadas mediante difracción de rayos X, no se ha considerado procedente discutir en más profundidad las propiedades en función de estas composiciones hasta que se tengan datos de difracción de neutrones que permitan un mejor refinamiento estructural. Estas medidas no han podido ser incluidas en esta memoria por estar pendiente de realización.

Para los compuestos sustituidos con Ca^{2+}/Sr^{2+} a $x = 0.1$ (Fig. 4.23b), la conductividad *tipo p* podría explicarse también por la presencia de vacantes oxígeno, bien intrínsecas, bien originadas por la sustitución aliovalente. Parece que esta última posibilidad solo existiría en los casos de lantano, europio y gadolinio. En cualquiera de los dos casos, y tanto para las muestras sustituidas como las de partida, dichas vacantes se aniquilan a medida que incrementa la presión parcial de oxígeno de acuerdo con la ecuación de equilibrio de defectos dada ya descrita anteriormente:



La concentración de huecos y la conductividad electrónica en esta región vendría dada por el equilibrio:

$$\sigma_{elec} \propto [h^{\cdot}] = K_B^{1/2} [V_o^{\cdot\cdot}]^{1/2} (pO_2)^{1/4} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Si la concentración de vacantes intrínsecas debidas a la deficiencia catiónica en los compuestos no sustituidos es mayor que las aniquiladas de acuerdo a la Ec. 4.4, entonces la $[V_o^{\cdot\cdot}]$ se puede considerar constante y se observaría una dependencia de $(pO_2)^{1/4}$ para la conductividad. Lo mismo ocurre si la concentración de vacantes extrínsecas originadas por la sustitución de Ca^{2+}/Sr^{2+} fuera mayor que las aniquiladas al aumentar la concentración de oxígeno. Del mismo modo, en el caso de que la concentración de vacantes extrínsecas sea menor que la pérdida de estequiometría del oxígeno, se observaría una dependencia $(pO_2)^{1/6}$ para la conductividad.

Lamentablemente, la variación de conductividad con la presión parcial de oxígeno en la región a altos pO_2 no sigue ninguna de estas dependencias por lo que no puede definirse claramente el mecanismo más allá de la observación del comportamiento *tipo p*.

Otro factor de incertidumbre en esta región es que, como ya se ha comentado anteriormente, los resultados de conductividad total obtenidos en el estadio final de estas medidas, al aire, ($pO_2 = 0.21\text{atm}$) no se asemejan a los calculados mediante espectroscopia de impedancia compleja en aire. Teniendo en cuenta que los primeros se

realizan tras un proceso de reducción y reoxidación y los segundos en muestras recién preparadas al aire, podemos sospechar que el proceso de reducción no es reversible a nivel de defectos creados. Es incluso posible que el propio ciclo de reducción oxidación al que se somete a las muestras pueda variar ligeramente la composición o reordenamiento (aniquilación de defectos). Dado que el diseño de la celda de medida no permite elegir el tiempo de estabilización, el análisis cuantitativo de los datos obtenidos en la zona de altas presiones de oxígeno que es luego realizado para la elaboración de los datos reflejados en la Tabla 4.16 para σ_p debe tomarse tan solo a efectos comparativos entre las diferentes series y composiciones.

En la región de bajas pO_2 (por debajo de 10^{-22} atm) la conductividad se incrementa con el decrecimiento de la presión parcial de oxígeno, como corresponde a una región de conducción electrónica *tipo n*. El Eu^{3+} y Ti^{4+} son los únicos cationes reducibles empleados en estos sistemas que pueden provocar este tipo de comportamiento, cumpliendo todos ellos el mismo equilibrio de defectos expresado por la siguiente ecuación:



Los electrones formados podrán en este caso localizarse en los iones mencionados formando bien Eu^{2+} , bien Ti^{4+} , según el caso. La reducción del Eu^{3+} , como han demostrado las medidas magnéticas en la sección 4.2. de este capítulo, se observa en condiciones de reducción ($pO_2 = 10^{-22}$ atm) luego es probable que en el caso de las perovskitas de europio, este catión tenga un papel importante y participe junto con el titanio en la localización de electrones. En el resto de las perovskitas dicha localización solo podría llevarse a cabo sobre el Ti^{4+} .

En este sentido, la dependencia del número de portadores, o conductividad electrónica con la presión parcial sería:

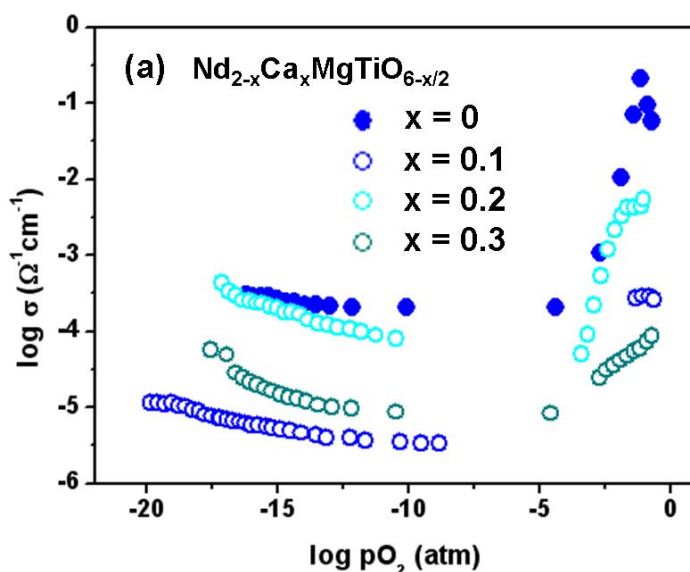
$$\sigma_{elec} \propto [Eu'_{Eu}] = [e'] = K_e^{1/3} [V_O^{\cdot\cdot}]^{-1/3} (pO_2)^{-1/6} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Si bien Eu_{Eu}' podría ser reemplazado por Ti sin que ello alterase la dependencia esperada de la conductividad con la pO_2 .

Así, como se puede ver en la Figura 4.23, tanto los compuestos de partida como los sustituidos, muestran una dependencia de la conductividad de $(pO_2)^{-1/6}$ en la región de bajas presiones de oxígeno sugiriendo que la $[V_O^{\bullet\bullet}]$ no puede considerarse constante.

Para presiones parciales de oxígeno intermedias (en un rango de 10^{-20} a 10^{-15} atm) la conductividad total de las muestras parece mantenerse constante, este comportamiento es usualmente atribuido al mecanismo de conducción iónica debido a la movilidad de las vacantes de oxígeno. No obstante, para cerciorarse de la presencia de este tipo de contribución se harían necesarios experimentos de polarización de electrodos. Sin embargo, dado que en todo el sistema M_2MgTiO_6 las compacidades obtenidas no superaron el 90%, no fue posible llevar a cabo dichas medidas.

Respecto a la variación de la conductividad en la región de bajas pO_2 en función del contenido en alcalinotérreo, ésta se ha representado para las dos series que admitieron mayor cantidad de sustituyente. Así, la Figura 4.24 muestra la dependencia de la conductividad con la presión variable de oxígeno a diferentes grados de sustitución para la serie $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) y $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$).



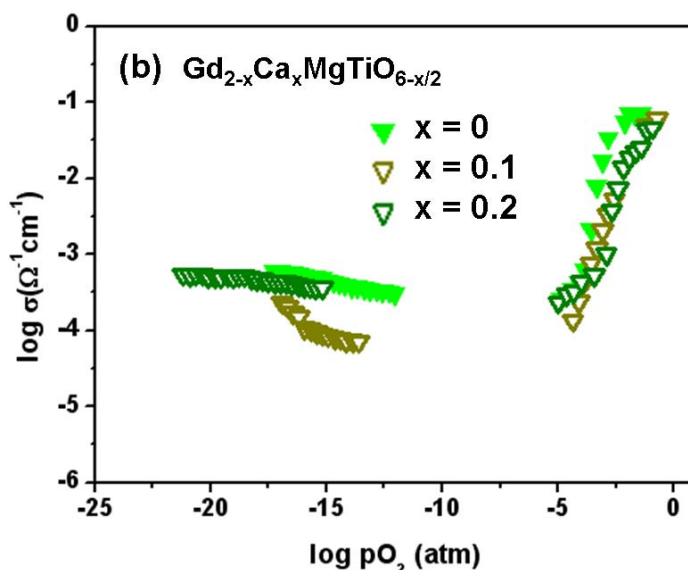


Fig. 4.24. Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para (a) $Nd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ $x = 0$ (●), $x = 0.1$ (○), $x = 0.2$ (○), $x = 0.3$ (○) y (b) $Gd_{2-x}Ca_xMgTiO_{6-x/2}$ $x = 0$ (▼), $x = 0.1$ (▼), $x = 0.2$ (▼) a 1173 K.

Contrariamente a lo encontrado por medidas de impedancia a pO_2 atmosférico, parece que en condiciones reductoras, tal como se muestra en la Fig. 4.24, la conductividad a 1173 K es mayor en los compuestos no sustituidos y resulta varios órdenes de magnitud más elevada.

En el caso de neodimio, se comparará primero $x = 0$ y $x = 0.3$ dado que son las muestras que presentan una idéntica relación y coincidente con la nominal de Mg y Ti. Así, puede comprobarse que para una misma pO_2 , la conductividad de $x = 0$ es mayor que la de $x = 0.3$. La disminución podría ser explicada teniendo en cuenta el elevado número de vacantes presentes en $x = 0.3$ que permite una menor creación de vacantes adicionales por reducción de Ti^{4+} , y así, un menor número de portadores e^- . Por su lado, el ajuste que se mostrará posteriormente (Tabla 4.16) indica que en ambos casos la conductividad iónica es muy baja.

Si ahora comparamos $x = 0$ con $x = 0.1$ y $x = 0.2$, observamos de nuevo una disminución pronunciada de conductividad indicando que quizás el exceso de Ti^{4+} favorece el atrapamiento de portadores mientras que, por otro lado, permitiría un mayor grado de reducción, y así la variación solo sería predecible conociendo el peso de cada uno de los dos efectos, pudiendo dar lugar a comportamientos aparentemente erráticos. La misma situación parece ser observada en el caso del gadolinio.

La estimación de las diferentes contribuciones a la conductividad total se obtiene usando la ecuación empírica ya vista para el sistema Sr_2MnNbO_6 , ajustada a los datos recogidos.

$$\sigma_T = \sigma_i^o + \sigma_p^o (pO_2)^n + \sigma_n^o (pO_2)^{-m} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

Los parámetros finales obtenidos del mejor ajuste para todas las muestras del sistema analizado vienen recogidos en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16. Parámetros refinados para el ajuste de la conductividad experimental según la Ec. 4.12.

Composición nominal	σ_i^o (Scm^{-1})	σ_p^o (Scm^{-1})	n	σ_n^o (Scm^{-1})	m
La_2MgTiO_6	$1.16 \cdot 10^{-3}$	0.38	1/4	$1.4 \cdot 10^{-6}$	-1/6
$La_{1.9}Sr_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	$3.25 \cdot 10^{-6}$	1.07	1/4	$2.74 \cdot 10^{-6}$	-1/6
Nd_2MgTiO_6	$1.9 \cdot 10^{-4}$	10.82	1/4	$2.9 \cdot 10^{-7}$	-1/6
$Nd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	$1.46 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	1/4	$5.8 \cdot 10^{-8}$	-1/6
$Nd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-2}$	1/4	$7.5 \cdot 10^{-7}$	-1/6
$Nd_{1.7}Ca_{0.3}MgTiO_{6-\delta}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	1/4	$5.6 \cdot 10^{-8}$	-1/6
Eu_2MgTiO_6	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-	-	$8.0 \cdot 10^{-6}$	-1/6
$Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	1.05	1/4	$5.0 \cdot 10^{-7}$	-1/6
Gd_2MgTiO_6	$2.2 \cdot 10^{-4}$	5.42	1/4	$8.24 \cdot 10^{-7}$	-1/6
$Gd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.25	1/4	$9.53 \cdot 10^{-7}$	-1/6
$Gd_{1.8}Ca_{0.2}MgTiO_{6-\delta}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	0.46	1/4	$3.0 \cdot 10^{-9}$	-1/4

Dado que el comportamiento *tipo p* se aleja bastante de los modelos esperados, esta tabla debe tan solo ser tenida en cuenta para la estimación de órdenes de magnitud de conductividad iónica y electrónica a bajas pO_2 y sobre todo a efectos comparativos. Para la valoración de la conductividad a altas pO_2 es más apropiado tener en cuenta los valores medidos por impedancia mostrados en el apartado 4.3.1.

De todos los sistemas analizados el de lantano $x = 0$, La_2MgTiO_6 , y europio $x = 0$ y $x = 0.1$, Eu_2MgTiO_6 y $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$, resultan ser los compuestos con mayor conductividad iónica del orden de 10^{-7} Scm^{-1} . Así, aunque hay que tener en cuenta que los datos recogidos en la Tabla 4.16 son el resultado de un ajuste a la Ec. 4.12, futuros trabajos deberían centrarse en estos dos sistemas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
2. Hayashi, H., et al., *Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides*. Solid State Ionics, 1999. **122**(1-4): p. 1-15.
3. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
4. Avdeev, Seabra, and Ferreira, *Crystal structure of dielectric ceramics in the $La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ - $BaTiO_3$ system*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(5): p. 1112-1117.
5. Avdeev, M., M.P. Seabra, and V.M. Ferreira, *Structure evolution in $La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ - $SrTiO_3$ system*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**(8): p. 1459-1468.
6. Khalyavin, D.D., et al., *Structure evolution in the La_2MgTiO_6 - Ba_2MgWO_6 system*. Materials Research Bulletin, 2006. **41**(1): p. 167-176.
7. Gómez-Pérez, A., et al., *The role of the Co^{2+}/Co^{3+} redox-pair in the properties of $La_{2-x}Sr_xCoTiO_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) perovskites as components for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2013. **227**(0): p. 309-317.
8. Srivastava, A.M. and W.W. Beers, *Luminescence of Mn^{4+} in the Distorted Perovskite Gd_2MgTiO_6* . Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(9): p. L203-L205.
9. Yuste, M., et al., *New perovskite materials of the $La_{2-x}Sr_xCoTiO_6$ series*. Dalton Transactions, 2011. **40**(31): p. 7908-7915.
10. Perez Flores, J.C., et al., *Synthesis, structures and electrical transport properties of the $La_{2-x}Sr_xNiTiO_6$ -[small delta] ($0 \leq x \leq 0.5$) perovskite series*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(35): p. 13195-13204.
11. Pérez-Flores, J.C., et al., *Structural and electrochemical characterization of $La_{2-x}Sr_xNiTiO_6$ - δ* . International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 7242-7251.
12. Henmi, K., Y. Hinatsu, and N.M. Masaki, *Crystal Structures and Magnetic Properties of Ordered Perovskites Ba_2LnNbO_6 ($Ln = \text{Lanthanide Elements}$)*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **148**(2): p. 353-360.

13. Kanaiwa, Y., M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of ordered perovskites Sr_2LnTaO_6 ($Ln = \text{lanthanides}$)*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**(11): p. 1825-1836.
14. Boukamp, B.A., *A package for impedance/admittance data analysis*. Solid State Ionics, 1986. **18–19, Part 1**(0): p. 136-140.
15. Tilley, R.J.D., *Defects in Solids*. 2008: John Wiley and Sons.
16. Mitchell, R.H., *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press Inc. ed, ed. A.P. Inc. 2002: Almaz Press Inc.

Capítulo 5. Resumen y conclusiones generales.

El trabajo recogido en esta Memoria de Tesis Doctoral ha consistido en una exploración amplia sobre las posibilidades de diversos materiales con estructura perovskita como conductores iónicos de oxígeno. Para ello se ha abordado la síntesis de los materiales, la caracterización de su estructura, la determinación de su composición, y en algún caso, sus propiedades magnéticas, con objeto de entender las propiedades eléctricas, también investigadas.

En concreto los sistemas abordados han sido $\text{Sr}_2\text{M}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ y $\text{M}_{2-x}(\text{Ca/Sr})_x\text{MgTiO}_{6-x/2}$ siendo M un catión trivalente de tierra rara: La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} . Dado que en ningún caso se ha encontrado una conductividad iónica mayor que 10^{-3} S/cm, los materiales no han sido caracterizados electroquímicamente en monoceldas tipo SOFC como hubiera sido deseable. De hecho desde el inicio de este trabajo había que ser consciente que “encontrar nuevos electrolitos de oxígeno” es una tarea muy complicada en la que, por existir poco conocimiento de qué factores inducen alta conductividad de iones óxido en ciertas perovskitas respecto a otras, la labor sería ardua y quizás desagradecida. Es por ese motivo que las composiciones analizadas son muchas y variadas, siempre centradas alrededor de la posibilidad de inducir vacantes oxígeno en presencia de cationes que no se reduzcan, o si lo hacen, induciendo conductividad electrónica, esto ocurra a muy alta temperatura y bajas presiones parciales de oxígeno. Por ese motivo se eligieron además de iones de lantánidos y alcalinotérreos, los iones de metales de transición Nb^{4+} y Ti^{4+} . Al final ha sido un trabajo más extensivo que intensivo del que pueden extraerse conclusiones para el desarrollo de futuras líneas de investigación que permitan entender la alta movilidad de oxígeno en perovskitas, y antes que eso la propia aparición de vacantes. De manera que, este estudio debe contribuir, a conseguir en el futuro nuevos conductores iónicos tipo perovskita que puedan ser competitivos como componentes (electrolito) de pilas de combustible tipo SOFC.

Así en el Capítulo 3 se ha descrito la síntesis y caracterización del sistema $\text{Sr}_2\text{M}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Yb}$ y Lu) ($x = 0-0.2$). Estos materiales fueron preparados inicialmente mediante el método cerámico. No obstante, la baja densificación de las pastillas destinadas a la caracterización eléctrica, hizo que se optara

finalmente por el método de Pechini modificado en condiciones atmosféricas, reduciéndose, además, la temperatura de síntesis y sinterización. El grado de sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} alcanzado, está limitado en todos los casos, a valores menores de 0.20, obteniéndose muestras monofásicas en todos los casos.

La caracterización estructural mediante Difracción de rayos X demuestra que todos los compuestos del sistema $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ presentan simetría monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ (#14). Gracias al método Rietveld, se determinaron las ocupaciones de los cationes para cada serie. La fórmula experimental obtenida concuerda con la composición nominal esperada siendo ésta la primera indicación de que en las muestras sustituidas con titanio, dicha sustitución produciría vacantes oxígeno de acuerdo a lo planificado.

El análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), confirma igualmente que el límite de sustitución de estas muestras se alcanza para un valor de $x < 0.2$. Por otro lado, se aprecia un aumento de la compacidad conseguida en los compuestos sustituidos con titanio.

Las medidas de susceptibilidad magnética de la serie de compuestos de europio, muestran un comportamiento paramagnético que no sigue la ley de Curie-Weiss pero puede ser explicado considerando el nivel de energía $4f^6$ de los iones Eu^{3+} en sólidos. La presencia de cationes de europio, niobio y titanio en su estado de oxidación máximo, apoya la suposición de que la sustitución de niobio por titanio, aunque limitada a $x < 0.2$, crea vacantes oxígeno. La conclusión podría ser extrapolable a todas las series del sistema $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$. Por otro lado, las muestras reducidas a diferentes presiones parciales de oxígeno, confirman la presencia de Eu^{2+} a bajas $p\text{O}_2$. La reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} es, entonces, un proceso a tener en cuenta como responsable de la aparición de conducción *tipo n* en condiciones reductoras. Por otra parte, para una determinada $p\text{O}_2$, se ha encontrado una mayor concentración de Eu^{2+} en la muestra sin sustituir que en la sustituida con titanio. Esto indica una limitación en la reducción a Eu^{2+} de muestras sustituidas por la mayor deficiencia de oxígeno esperado por dopado aliovalente. Esta observación apoya el mecanismo de formación de vacantes como mecanismo de

compensación de carga de la sustitución aliovalente, pero a su vez apunta a un muy limitado margen de existencia de deficiencia aniónica, de acuerdo con el estrecho margen de sustitución aliovalente encontrado experimentalmente a través de la síntesis de todas las series $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$.

En cuanto a las propiedades eléctricas, la sustitución aliovalente mejora notablemente las conductividades totales de los compuestos $\text{Sr}_2\text{MNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$, con una diferencia de dos órdenes de magnitud en $p\text{O}_2$ ambiente (medidas al aire); aunque en general, nos encontramos ante materiales con elevada resistencia incluso a altas temperaturas. Los datos obtenidos de la caracterización eléctrica indican que la conductividad tiene componente tanto iónica como electrónica (*n* o *p*), predominando una u otra en función de la presión parcial.

La determinación de la conductividad de estas perovskitas tras la reducción en atmósfera de 5% H_2/Ar , así como durante su posterior reoxidación y, ha proporcionado información acerca del tipo de portadores de carga que contribuyen en cada región de presión parcial de oxígeno y ha permitido identificar los equilibrios de defectos responsables de la variación de portadores de carga, y así, de la conductividad. La reducción de cationes como el Eu^{3+} y el Nb^{5+} o Ti^{4+} a muy bajas $p\text{O}_2$, proporcionan una conductividad electrónica *tipo n* del orden de 10^{-7} - 10^{-11} S/cm, que es en todos los casos más baja que la electrónica *tipo p* encontrada a altas $p\text{O}_2$ (del orden de 10^{-1} - 10^{-5} S/cm). En las muestras no sustituidas, la aparición de conductividad *tipo p*, solo puede ser explicada si se supone la presencia de defectos intrínsecos, probablemente tipo Schottky estroncio-oxígeno, mientras que las vacantes extrínsecas surgidas por la sustitución aliovalente del Nb^{5+} por Ti^{4+} , justificarían por sí solas la conductividad electrónica *tipo p* observadas a altos $p\text{O}_2$ en las muestras dopadas. Dicha sustitución provoca además, un aumento de la conductividad iónica.

Los datos recogidos de las medidas de polarización de electrodos (ion blocking) confirman la contribución iónica a la conductividad que se presenta en todos estos materiales, verificando la idoneidad de los ajustes seguidos para su cálculo. Como datos

reseñables, las perovskitas $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{0.925}$ y $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{5.95}$ presentan σ_i del orden de 10^{-5} Scm^{-1} a 1123 K y 1173K respectivamente, si bien son los compuestos de la serie $\text{Sr}_2\text{YbNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ los que resultan ser los más conductores de iones oxígeno con una $\sigma_i = 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 1173 K, y es en esta serie donde deberían centrarse futuros trabajos encaminados a aumentar el número de vacantes.

Si bien se ha conseguido el objetivo de mantener la conductividad electrónica e inducir conductividad iónica, ésta no es, lamentablemente, tan alta como para pensar en su uso como electrolito alternativo de pilas de combustible de óxido sólido.

Por otro lado, en el Capítulo 4 se ha presentado la síntesis y caracterización del sistema $\text{M}_{2-x}(\text{Ca}/\text{Sr})_x\text{MgTiO}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ y Gd) ($x = 0-0.3$). Estos materiales fueron preparados en condiciones atmosféricas, en su mayoría, mediante el método de Pechini modificado, con el fin de obtener pastillas más densas a temperaturas más bajas. El grado de sustitución de Ln^{3+} por $(\text{Sr}/\text{Ca})^{2+}$ alcanzado, está limitado en el mejor de los casos a valores aproximados de 0.30, obteniéndose muestras monofásicas en todas las series. Es interesante destacar que se observan grados de sustitución más altos que en la serie anterior $\text{Sr}_2\text{MnNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$. Lamentablemente el resto del estudio aquí presentado indica que el mayor grado de sustitución alcanzado en lugar de suponer un mayor número de vacantes oxígeno y dar origen a una mayor conductividad iónica, produce lo contrario y solo en casos muy concretos se puede suponer la formación de una mínima cantidad de vacantes. El dopado aliovalente no tiene, pues, la misma consecuencia en este sistema.

La caracterización estructural mediante difracción de rayos X muestra una simetría monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ para todos los compuestos del sistema $\text{M}_{2-x}(\text{Ca}/\text{Sr})_x\text{MgTiO}_{6-\delta}$. Sin embargo, los datos recogidos mediante el refinamiento Rietveld indican una gran distorsión de los octaedros BO_6 y las composiciones estimadas apuntan a la formación de defectos antisitio Mg/Ti en posiciones B como mecanismo principal de compensación de carga. La ruptura del orden BB' por la introducción de defectos antisitio debería ir acompañada de un aumento de la simetría hacia el sistema

ortorrómbico, y aunque ésto pueda estar pasando en estas perovskitas a nivel local, no ha podido ser observada ninguna evidencia mediante difracción de rayos X de el efecto a largo alcance. De hecho los valores de bondad de refinamiento son muy satisfactorios en todo el sistema estudiado usando un modelo en el grupo $P2_1/n$ con simetría monoclinica $a \approx 5.3 \text{ \AA}$, $b \approx 5.5 \text{ \AA}$, $c \approx 7.6 \text{ \AA}$, $\beta \approx 90^\circ$. No obstante, es evidente que casos como el de la composición nominal $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MgTiO}_{6-\delta}$ cuya composición refinada resulta ser $\text{Nd}_{1.786(3)}\text{Ca}_{0.214(3)}\text{Mg}_{0.79(1)}\text{Ti}_{1.21(1)}\text{O}_{6-\delta}$ merecerían una especial atención para ser estudiada mediante difracción de electrones o neutrones.

El análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) a su vez, indica de nuevo un aumento de la compacidad para los compuestos sustituidos, si bien siempre no muy alta, mientras que los análisis por EDS, en los que se encuentra frecuentemente una relación $\text{Mg}/\text{Ti} < 1$, apuntan a la formación de defectos antisitio. Esto es, exceso de Ti^{4+} que queda ocupando sitios de Mg^{2+} , como mecanismo compensatorio de carga de la sustitución aliovalente.

Las medidas de susceptibilidad magnética llevadas a cabo en varios sistemas de la serie de europio, $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MgTiO}_{6-\delta}$, reducidos a $p\text{O}_2 = 10^{-22}$ atm, confirman la presencia de Eu^{2+} independientemente de que en este caso, y a diferencia del sistema del Capítulo 3 ($\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$) el Eu^{3+} ahora se encuentre en la posición A de la perovskita y no en la B. La cantidad de Eu^{2+} formado es más alta en las muestras reducidas no sustituidas. Esto implica que la sustitución aliovalente del Eu^{3+} por Ca^{2+} limita la reducción del Eu^{3+} por tratamiento químico (reducción en 5% H_2/Ar a altas temperaturas) debido posiblemente a la mayor dificultad de crear vacantes por reducción en muestras que ya presentan vacantes de oxígeno por sustitución aliovalente. Esto indica que dentro de este sistema $\text{Ln}_{2-x}(\text{Ca}/\text{Sr})_x\text{MgTiO}_{6-\delta}$, al menos en el caso de europio, el dopado aliovalente induzca, quizás, también cierta deficiencia de oxígeno aunque el mecanismo principal sea el de formación de defectos antisitio. De hecho será la mayor o menor predominancia de este último el que confiera a la variación de las propiedades eléctricas un aparente comportamiento errático que se ha intentado racionalizar. En este sentido cabe señalar que $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MgTiO}_{6-\delta}$ exhibe la mayor

conductividad iónica de todos los compuestos investigados en este sistema $\text{Ln}_{2-x}(\text{Ca/Sr})_x\text{MgTiO}_{6-\delta}$.

La alta resistencia eléctrica que presentan estas perovskitas y baja compacidad de las muestras obtenidas ha impedido la separación de las contribuciones debidas al interior del grano y el límite del grano lo que ha hecho imposible profundizar en la interpretación de las mismas. Aún así, parece que la sustitución aliovalente aumenta en al menos un orden de magnitud la conductividad total calculada, de manera similar a la variación obtenida por dopado aliovalente en posición B según $\text{Sr}_2\text{MnNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ (Capítulo 3).

Los datos obtenidos de conductividad total en función de la variación de presión parcial indican que, los compuestos $\text{Ln}_{2-x}(\text{Ca/Sr})_x\text{MgTiO}_{6-\delta}$ presentan baja conductividad y mixta. A bajas presiones parciales de oxígeno se encuentra semiconductividad electrónica *tipo n* mayoritaria, que se ha adscrito a la reducción de los cationes Eu^{3+} y/o Ti^{4+} . En las muestras no sustituidas a altas $p\text{O}_2$ se encuentra conductividad *tipo p* que puede provenir, de nuevo, de defectos intrínsecos formados a alta temperatura que involucren la formación de vacantes oxígeno, por ejemplo en el par Schottky M-O. En los compuestos sustituidos con $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, solo en algún caso puede considerarse que la presencia de vacantes oxígeno originadas por la sustitución aliovalente, debe tener cierta influencia, como es, por ejemplo, el caso de $\text{Eu}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MgTiO}_{6-\delta}$. No obstante, en la mayoría de los casos la presencia de defectos antisitio es el mecanismo de compensación de carga preferente por lo que la semiconductividad *tipo p* observada a altas $p\text{O}_2$ debe tener también una componente intrínseca importante. Cabe señalar, en cualquier caso que, ante la sospecha de una falta de reversibilidad en la reacción de reducción-oxidación que tiene lugar en el dispositivo experimental de medida, y el alejamiento de la pendiente de la variación de conductividad en función de la presión parcial de oxígeno de cualquier equilibrio de defectos plausible, no se considera prudente sacar más conclusiones sobre esta región de altas $p\text{O}_2$. A presiones parciales de oxígeno intermedias, se intuye un comportamiento que podría indicar una muy escasa conductividad iónica. De acuerdo con la formación de defectos antisitio Mg/Ti, que no generan vacantes oxígeno, el aumento del grado de

sustitución no mejora la conductividad iónica sino que la empeora, y así como resultado general para el sistema $M_{2-x}(Ca/Sr)_xMgTiO_{6-\delta}$, puede decirse que, a excepción de la muestra $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$, que resulta ser la perovskita con mayor conductividad iónica ($\sigma_i = 1.23 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) a 1173 K, la conductividad iónica más alta la presentan los compuestos sin sustituir como por ejemplo La_2MgTiO_6 ($\sigma_i = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 1173 K) y Eu_2MgTiO_6 ($\sigma_i = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 1173 K).

En resumen, la conductividad iónica en este tipo de perovskitas no se ve favorecida por la sustitución aliovalente porque no genera vacantes oxígeno. Precisamente en la muestra con mayor conductividad, $Eu_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{6-\delta}$, es en la que las evidencias sí parecen indicar una predominancia del mecanismo de formación de vacantes frente a la formación de defectos de antisitio. Los valores de conductividad en la serie de europio son prometedores, tanto en muestras sustituida como no sustituida, por lo que ésta sería la línea de investigación a proseguir en el futuro. No obstante, debe advertirse que estos datos tan solo pueden ser tenidos en cuenta para la estimación de órdenes de magnitud de conductividad iónica y electrónica a bajas pO_2 y sobre todo a efectos comparativos, ya que la obtención de pastillas poco densas impidió llevar a cabo medidas de polarización de electrodos con el fin de confirmar la contribución iónica, tal y como si pudo hacerse en el otro sistema estudiado, $Sr_2MNb_{1-x}Ti_xO_{6-x/2}$.

Anexo.

[illegible]

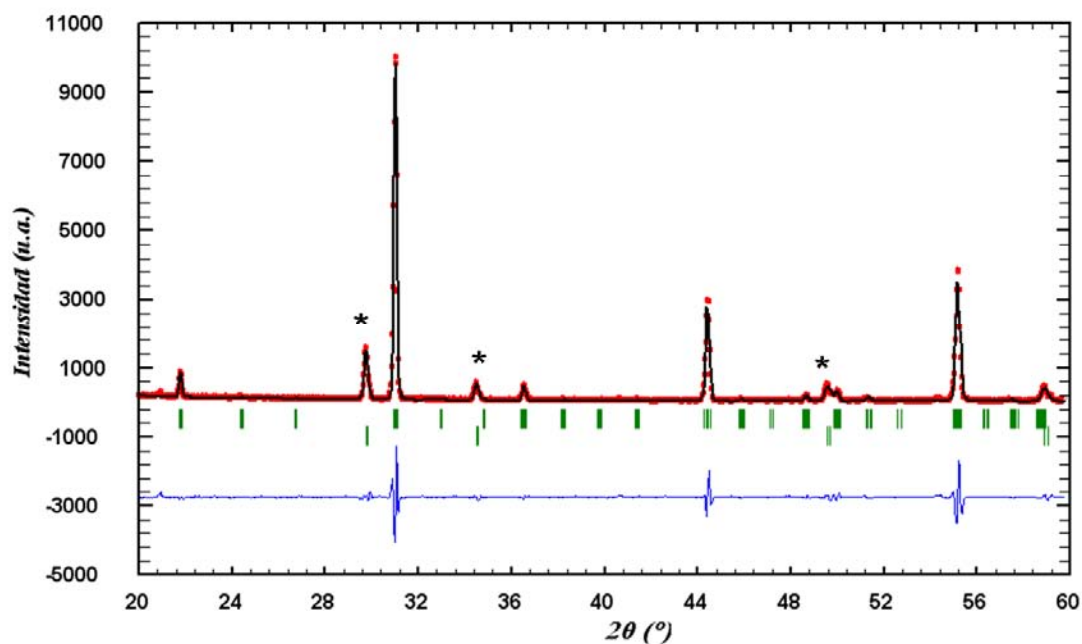


Fig. A.2. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla A.2. Las barras verticales (verdes) indican posiciones de las reflexiones de Bragg. Los asteriscos corresponden a las intensidades correspondientes a la fase secundaria.

Tabla A.2. Parámetros de red para las fases presentes en la muestra de composición nominal $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$

Fase	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$	P2 ₁ /n (#14)	5.7621(6)	5.7624(5)	8.171(2)	90.05(3)	271.85(8)
SrO	Fm-3m (#225)	5.1979(7)	5.1979(7)	5.1979(7)		140.44(3)
$R_{\text{wp}} = 19.3\%$	$R_{\text{exp}} = 7.26\%$	$R_{\text{B}} = 1.3\%$		$\chi^2 = 7.56$		

Porcentaje de fases: $\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ (81.2(3)%), SrO (18.8(6)%).

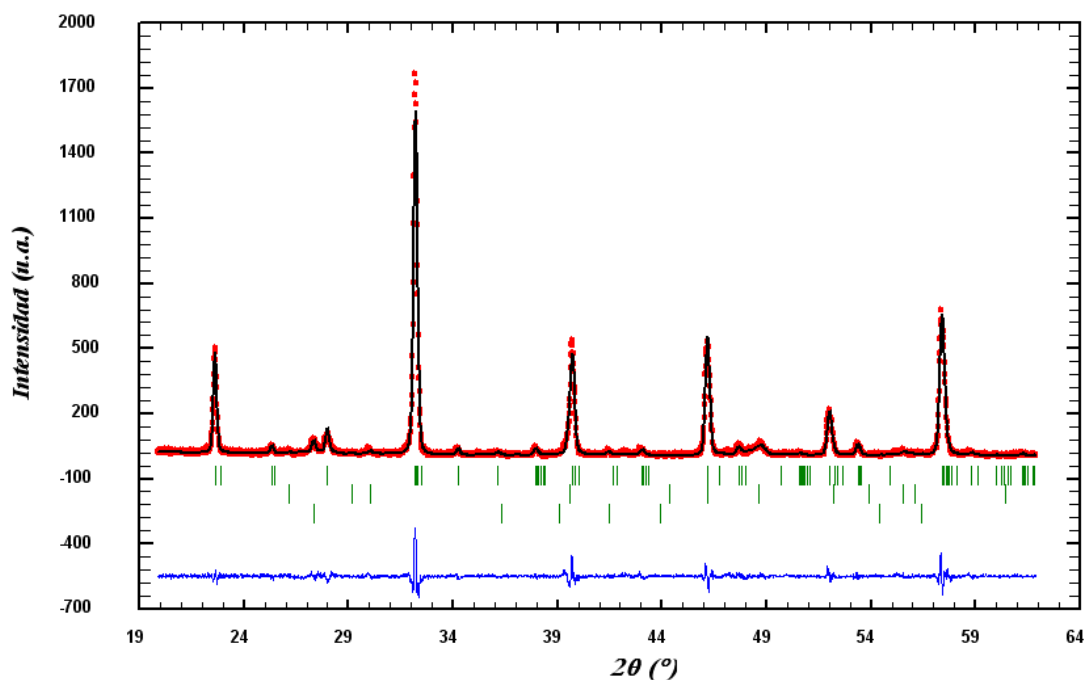


Fig. A.3. Diagrama Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MgTiO}_{6-\delta}$ ajustado al modelo estructural recogido en la Tabla A.3. Las barras verticales (verdes) indican las posiciones de las reflexiones de Bragg

Tabla A.3. Parámetros de red para las fases presentes en la muestra de composición nominal $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MgTiO}_{6-\delta}$

Fase	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	P2 ₁ /n (#14)	5.5525(5)	5.5554(5)	7.770(2)	89.59(1)	239.68(6)
La_2O_3	P321 (#150)	3.9272(4)	3.9272(4)	6.124(2)		81.80(3)
TiO_2	P4 ₂ /mmn (#136)	4.608(1)	4.608(1)	2.925(2)		62.12(4)
$R_{\text{wp}} = 20\%$	$R_{\text{exp}} = 15.21\%$	$R_{\text{B}} = 0.16\%$		$\chi^2 = 1.76$		

Porcentaje de fases: $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MgTiO}_{6-\delta}$ (98.0(9)%), La_2O_3 (0.7(2)%), TiO_2 (1.3(2)%).

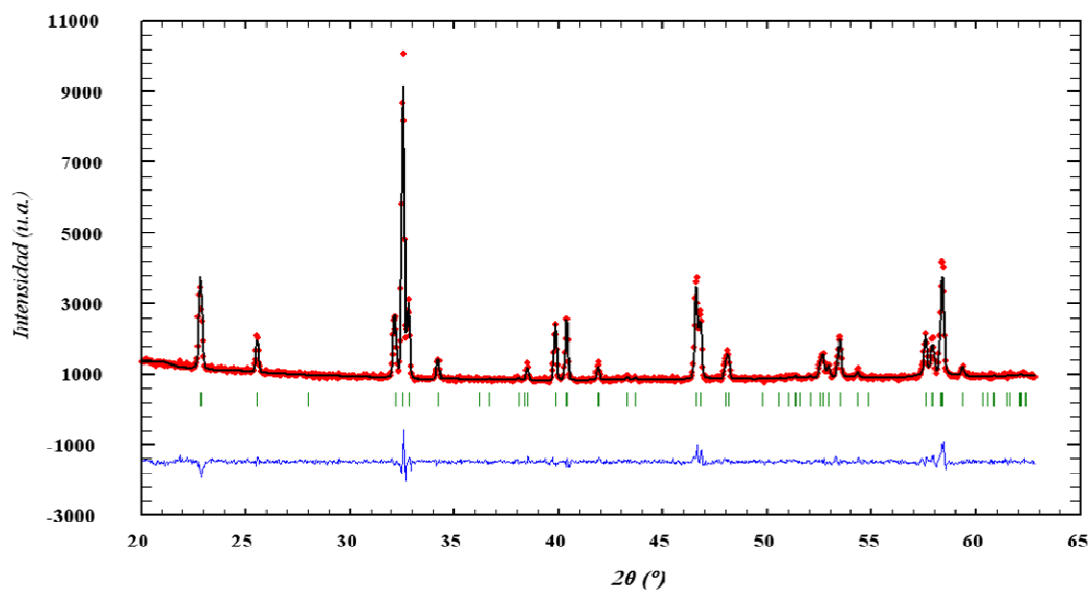


Fig. A.4. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Nd}_{16}\text{Ca}_{0.4}\text{MgTiO}_{6-\delta}$. Las barras verticales (verdes) indican posiciones de las reflexiones de Bragg.

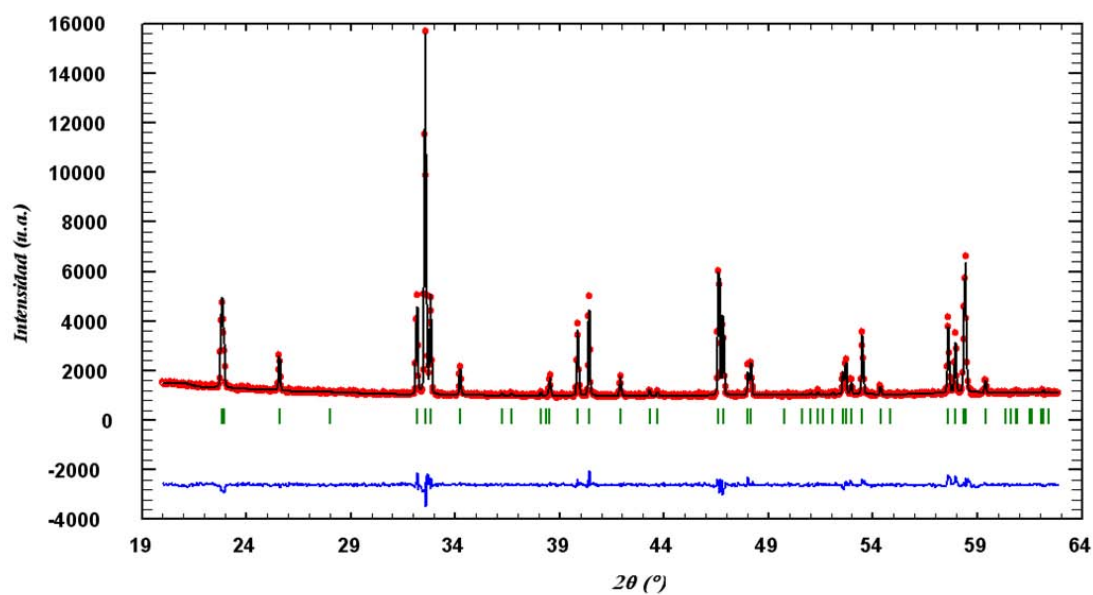


Fig. A.5. Patrones de difracción de rayos X experimentales (círculos rojos), calculados (línea continua negra) y su diferencia (línea azul) para $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MgTiO}_{6-\delta}$. Las barras verticales (verdes) indican posiciones de las reflexiones de Bragg.

B. Diagramas de Impedancia (Nyquist).

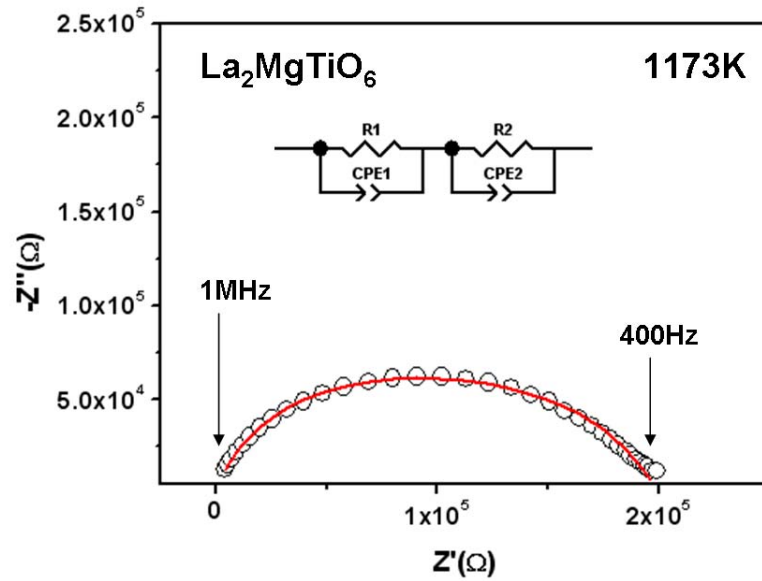


Fig. B.1. Espectro de impedancia a 1173K de la perovskita $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ medida en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

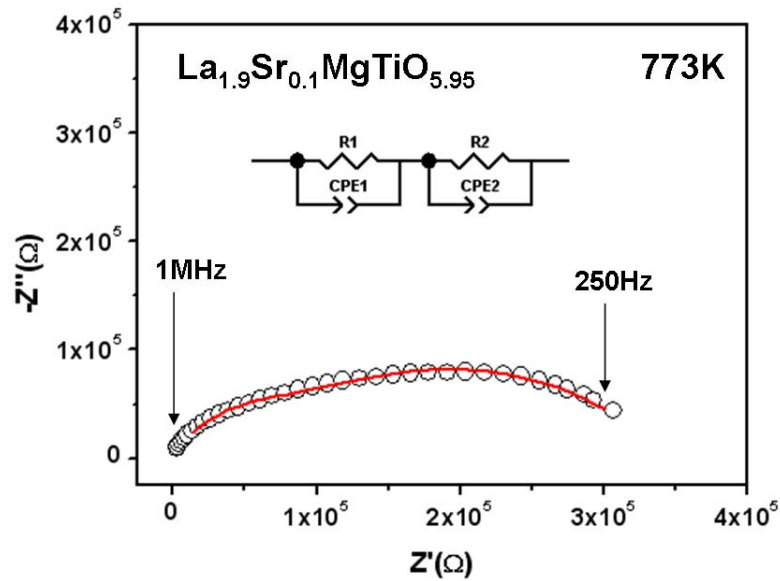


Fig. B.2. Espectro de impedancia a 773K de la perovskita $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MgTiO}_{5.95}$ medida en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

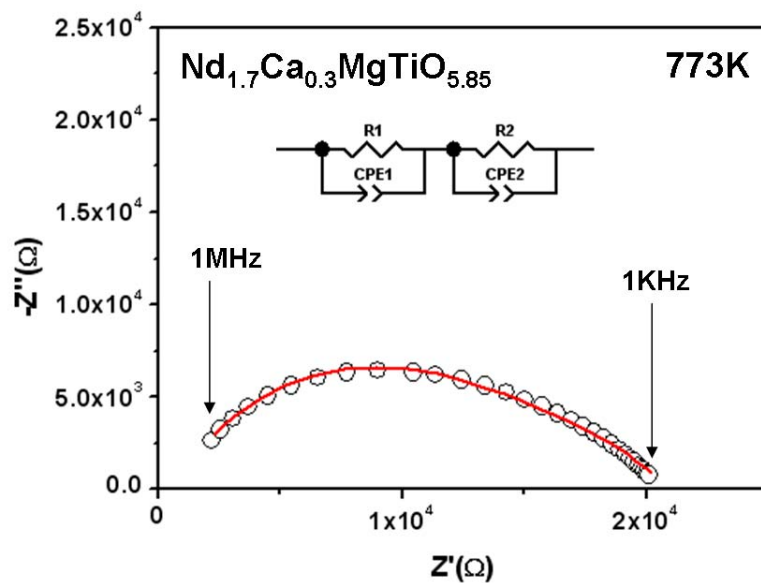


Fig. B.3. Espectro de impedancia a 773K de la perovskita $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MgTiO}_{5.85}$ medida en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

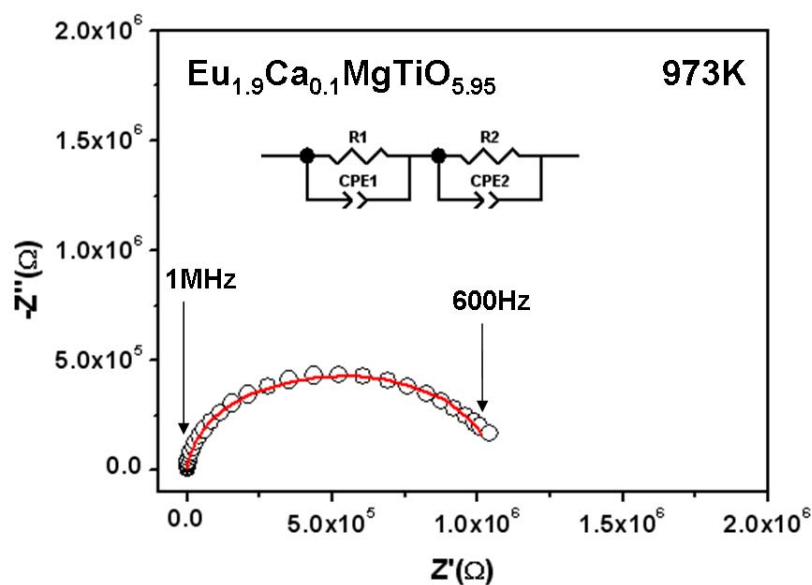


Fig. B.4. Espectro de impedancia a 973K de la perovskita $\text{Eu}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MgTiO}_{5.95}$ medida en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

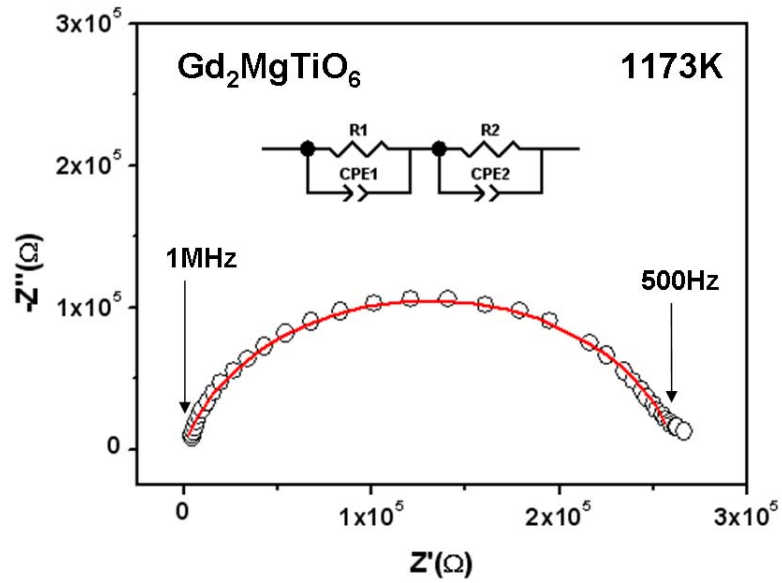


Fig. B.5. Espectro de impedancia a 1173K de la perovskita Gd_2MgTiO_6 medida en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

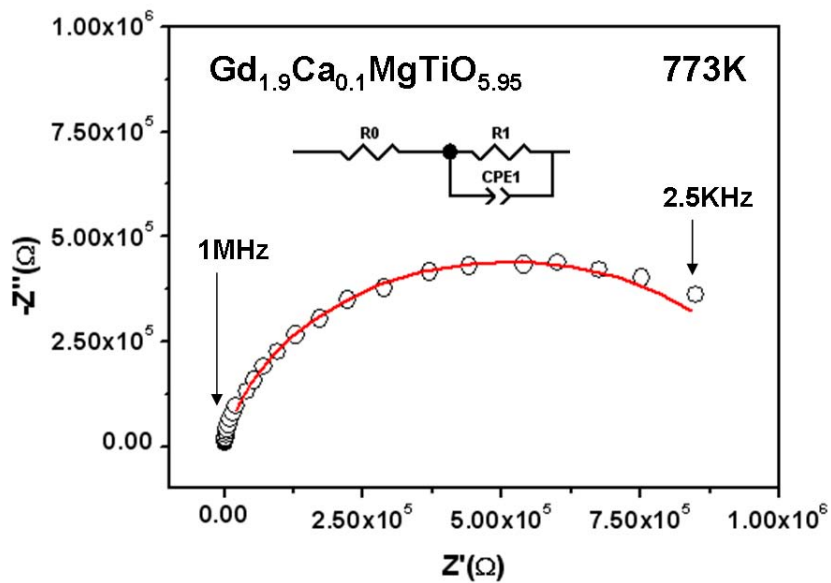


Fig. B.6. Espectro de impedancia a 773K de la perovskita $Gd_{1.9}Ca_{0.1}MgTiO_{5.95}$ medida en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

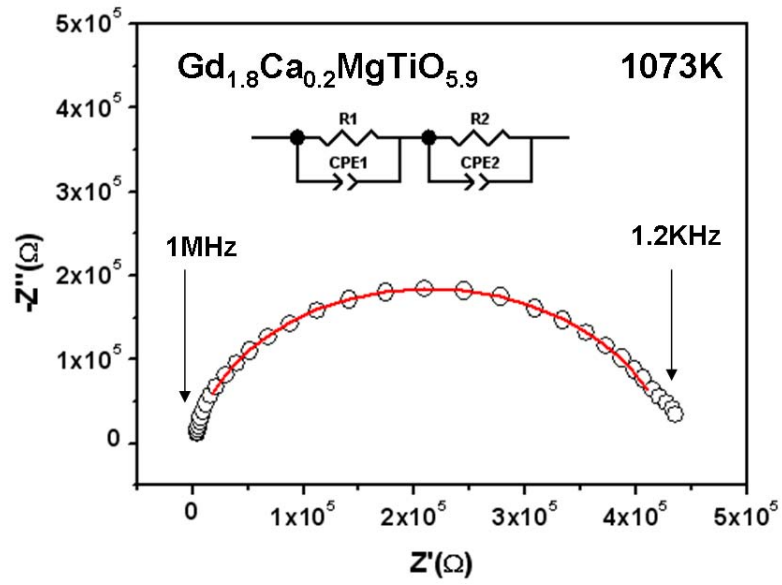


Fig. B.7. Espectro de impedancia a 1073K de la perovskita $\text{Gd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MgTiO}_{5.9}$ medida en aire. La línea roja corresponde al mejor ajuste obtenido utilizando los modelos de circuitos equivalentes descritos.

C. Tabla de compacidades.

Tabla C1. Valor de compacidades calculadas a partir de medidas directas de dimensiones geométricas de pastillas empleadas para medidas de impedancia compleja.

Composición nominal	% Compacidad	Composición nominal	% Compacidad
$\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$	81	$\text{La}_2\text{MgTiO}_6$	64
$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$	91	$\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	63
$\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	92	$\text{Nd}_2\text{MgTiO}_6$	74
$\text{Sr}_2\text{LuNbO}_6$	78	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	88
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$	73	$\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	81
$\text{Sr}_2\text{LuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$	80	$\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	88
Sr_2YNbO_6	81	$\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$	69
$\text{Sr}_2\text{YbNbO}_6$	77	$\text{Gd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	70
$\text{Sr}_2\text{YbNb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$	88	$\text{Gd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	76
		$\text{Eu}_2\text{MgTiO}_6$	63
		$\text{Eu}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MgTiO}_{6-\delta}$	58